ZUR KENNTNIS DER HEXACYANOMETALLATE $M^{I}\,M^{II}(CN)_6$ MIT DREIDIMENSIONALER GERÜSTSTRUKTUR UND IHRER KÄFIGEINSCHLUSSVERBINDUNGEN

($M^{I} = M^{2+}$: Mg,Mn,Fe,Co,Ni,Cu,Zn,Cd,Hg ; M^{3+}: Fe,Ga,In

$M^{II} = M^{4+}$: Pd,Pt ; M^{3+}: Fe,Co,Ir)

Madlon Benter

Diss. München
1984

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41534901_0002

ZUR KENNTNIS DER HEXACYANOMETALLATE $M^{I}\ M^{II}(CN)_6$ MIT DREIDIMENSIONALER GERÜSTSTRUKTUR UND IHRER KÄFIGEINSCHLUSSVERBINDUNGEN

($M^{I} = M^{2+}$: Mg,Mn,Fe,Co,Ni,Cu,Zn,Cd,Hg ; M^{3+}: Fe,Ga,In

$M^{II} = M^{4+}$: Pd,Pt ; M^{3+}: Fe,Co,Ir)

INAUGURAL - DISSERTATION

zur

Erlangung des Doktorgrades

der

Fakultät für Chemie und Pharmazie

der

Ludwig - Maximilians - Universität

München

vorgelegt von

Madlon Benter

aus

München

München 1983

1. Berichterstatter: Prof. Dr. A. Weiß

2. Berichterstatter: Prof. Dr. E. Amberger

Tag der mündlichen Prüfung: 28.2.1984

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 1977 bis Februar 1981 am Institut für Anorganische Chemie der Universität München durchgeführt.

Die Arbeit entstand auf Vorschlag und unter Anleitung von Herrn Dr. M. Kämper.

Ihm danke ich herzlich für viele Anregungen, seine Unterstützung und sein stetiges Interesse am Fortgang dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr. A. Weiß danke ich für die Bereitstellung des Arbeitsplatzes sowie zahlreicher großzügiger Sachmittel und Diskussionen.

Mein Dank gilt ferner Herrn Abart für die Benutzung der Faradaywaage, Herrn Prof. K. Hartl für die Benutzung der Guinierkammer, Herrn Dr. Thomann und Herrn Wersing von der Firma Siemens für die DK-Messungen, Frau Ewald für die Messung der Massenspektren, Frau Hanatschek für die Aufnahme der IR-Spektren, Frau Moser und Herrn Schönauer für die Durchführung der Analysen, sowie allen Mitarbeitern, die durch ihre Mithilfe zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Meinen Eltern

INHALTSVERZEICHNIS

A.	INHALTSÜBERSICHT	1
B.	EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG	4
C.	DIE STRUKTUREN DER HEXACYANOMETALLATE	5
C.1.	Grundsätzliche Strukturbetrachtungen über Hexacyanometallate	5
C.1.1.	Strukturtypen bei den Hexacyanometallaten	5
C.1.1.1.	Hexagonale und ähnliche Strukturen	7
C.1.1.2.	Strukturen im Berliner-Blau-Typ	8
C.1.1.2.1.	Das "klassische" Modell von Keggin und Miles	8
C.1.1.2.2.	Struktur des $Co(CN)_2$	8
C.1.1.2.3.	Verbessertes Modell von Ludi und Güdel	9
C.1.1.2.4.	Modell von Beall, Milligan, Korp und Bernal	10
C.1.1.2.5.	Die Struktur von Berliner Blau $Fe_4[Fe(CN)_6]_3 \cdot xH_2O$	11
C.2.	Die Strukturen der Hexacyanopalladate und -platinate der allgemeinen Formel $MM'(CN)_6$	12
C.2.1.	Die Hexacyanopalladate und -platinate von Mn, Zn, Cd, Hg	12
C.2.2.	Hexacyanopalladate und -platinate von Fe, Co und Ni	15
C.2.2.1.	Darstellung	15
C.2.2.2.	Einkristallstrukturanalyse	17
C.2.3.	$CuPd(CN)_6$ und $CuPt(CN)_6$	22
C.2.3.1.	$CuPd(CN)_6$	22
C.2.3.1.1.	Darstellung	22
C.2.3.1.2.	Röntgenstrukturanalyse	22
C.2.3.2.	$CuPt(CN)_6$	27
C.2.4.	$CrPt(CN)_6$	29
C.2.5.	Diskussion	30
C.2.5.1.	Jahn-Teller-Effekt bei Cu^{2+} und Cr^{2+}	30
C.2.5.2.	Probleme bei $HgPd(CN)_6$ und $HgPt(CN)_6$	34
C.2.5.3.	Zum Wassergehalt bei den Fe, Co- und Ni-Verbindungen	35
C.2.5.4.	Gitterkonstanten und Metallradien	36
C.2.5.5.	Leere Gitter mit großen Hohlräumen	43

D. EINSCHLUSSVERBINDUNGEN DER HEXACYANOPALLADATE UND -PLATINATE 46

D.1. Einleitung 46

D.2. Moleküle geeigneter Größe 47

D.3. Darstellung der Clathrate aus Lösungen 49

D.3.1. Kristallzucht und Pulverfällung unter erhöhtem Druck 51

D.3.1.1. Kristallzucht unter erhöhtem Druck 51

D.3.1.2. Pulverfällung unter erhöhtem Druck 55

D.4. Darstellung der Einschlußverbindungen über eine Festkörperreaktion bei $NiPt(CN)_6$ und $MgPt(CN)_6$ 58

D.4.1. $MgPt(CN)_6$.Ar aus Festkörperreaktion 58

D.4.2. $NiPt(CN)_6$.Ar aus Festkörperreaktion 59

D.5. Nachträgliches Aufpressen der Gastmoleküle bei einem Molekülsieb 59

D.6. Dargestellte Clathrate 59

D.6.1. Edelgasclathrate 60

D.6.1.1. Probleme der Kristallisation bei Kr und Xe bei hohen Drücken 61

D.6.1.2. Nachweis 62

D.6.1.2.1. Analysen 62

D.6.1.2.2. Dichten 64

D.6.1.2.3. Freisetzen des Gases 65

D.6.1.2.3.1. Chemisch 65

D.6.1.2.3.2. Thermisch 66

D.6.1.2.3.3. Mechanisch 66

D.6.1.2.4. Infrarotspektren 67

D.6.1.3. Abhängigkeit des Kr-Gehaltes vom Druck 68

D.6.1.4. Ar-Gehalt der Hexacyanopalladate und -platinate ... 71

D.6.1.5. Ar-Einschluß als Festkörperreaktion bei $MgPt(CN)_6$ und $NiPt(CN)_6$ 73

D.6.1.5.1. $MgPt(CN)_6$.Ar 73

D.6.1.5.2. $NiPt(CN)_6$.Ar 75

D.6.1.6. Die leichten Edelgase He und Ne 75

D.6.2. Die Reihe CH_4-CF_4 als Testsubstanz für die Käfiggröße 76

D.6.2.1. Theoretische Überlegungen zur Käfig- und Molekülgröße 76

D.6.2.2.	Einbeziehung der Löslichkeit	80
D.6.2.3.	Experimentell erzielte Gasgehalte und Nachweis	81
D.6.2.3.1.	Analysen und Dichten	81
D.6.2.3.2.	Massenspektren	82
D.6.2.3.3.	IR-Spektren	82
D.6.2.3.4.	Diskussion	82
D.6.3.	Zweiatomige Moleküle	86
D.6.3.1.	Wasserstoff: Molekülsieb	87
D.6.3.2.	N_2 und CO	88
D.6.3.2.1.	Analysen	88
D.6.3.3.	Sauerstoff	89
D.6.3.3.1.	Analysen	89
D.6.3.4.	Stickstoffmonoxid	90
D.6.3.4.1.	Besonderheiten bei der Darstellung	90
D.6.3.4.2.	Beobachtungen bei der Isolierung	91
D.6.3.4.3.	Analyse	92
D.6.4.	Dreiatomige Moleküle	92
D.6.4.1.	H_2S	92
D.6.4.1.1.	Besonderheiten	92
D.6.4.1.2.	Nachweis des Clathrates	92
D.6.4.1.2.1.	Qualitativer Nachweis des Clathrates	92
D.6.4.1.2.2.	Analyse	93
D.6.4.2.	CO_2 und N_2O	93
D.6.4.2.1.	Beobachtungen bei der Isolierung	93
D.6.4.2.2.	Analysen	94
D.6.4.2.3.	Diskussion	94
D.7.	Moleküle, mit denen keine Clathrate erhalten werden	95
D.7.1.	Methylchlorid	95
D.7.2.	Schwefelhexafluorid	95
D.7.3.	H_2O, CH_3OH, CH_2O, HCN	96
D.8.	Physikalische Untersuchungen	99
D.8.1.	Massenspektren	99
D.8.1.1.	Freisetzen der Gase durch Zerreiben im Massenspektrometer	99
D.8.1.2.	Stabilität der Clathrate aus Massenspektren	99
D.8.2.	Röntgenographie	101

D.8.2.1. Achsaufweitungen aus Guinieraufnahmen 101
D.8.2.2. Einkristallstrukturanalysen 104
D.8.2.2.1. Eignung der Systeme für eine Röntgenstrukturanalyse 104
D.8.2.2.2. Ausführung einer Einkristallstrukturanalyse 104
D.8.2.2.2.1. Kristallographische Daten der Verbindungen 104
D.8.2.2.2.2. Bestimmung der F_o-Werte 105
D.8.2.2.2.3. Strukturermittlung 106
D.8.2.2.3. Ausgeführte Einkristallstrukturanalysen 107
D.8.2.2.3.1. $CdPt(CN)_6.Xe$ 109
D.8.2.2.3.2. $CdPd(CN)_6.Xe$ 117
D.8.2.2.3.3. $CdPt(CN)_6.Kr$ 117
D.8.2.2.3.4. $CdPt(CN)_6.Ar$ 122
D.8.2.2.3.5. $MnPt(CN)_6.H_2S$ 122
D.8.2.2.3.6. $CdPt(CN)_6.CH_3F$ 125
D.8.2.2.3.7. $CdPt(CN)_6.CHF_3$ 128
D.8.2.2.3.8. $ZnPd(CN)_6.N_2$ 129
D.8.2.2.3.9. $CdPt(CN)_6.CH_3OH$ 133
D.8.2.2.3.10. $CdPt(CN)_6.H_2O$ 133
D.8.2.2.4. Diskussion 134
D.8.3. Magnetische Messungen 140
D.8.3.1. Theoretische Grundlagen 140
D.8.3.1.1. Diamagnetismus 141
D.8.3.1.2. Paramagnetismus 142
D.8.3.2. Experimentelles Vorgehen 144
D.8.3.3. Messungen 144
D.8.3.3.1. Die leeren Hexacyanoplatinatverbindungen 144
D.8.3.3.2. $CdPt(CN)_6.O_2$ 150
D.8.3.3.3. $CdPt(CN)_6.NO$ 152
D.8.3.4. Diskussion 152
D.8.3.4.1. Die leeren Hexacyanoplatinatverbindungen 152
D.8.3.4.2. $CdPt(CN)_6.O_2$ 157
D.8.3.4.3. $CdPt(CN)_6.NO$ 159
D.8.4. Dielektrische Messungen 161
D.8.4.1. Theoretische Grundlagen 161
D.8.4.2. Experimentelles Vorgehen 162
D.8.4.3. Diskussion 165

E.	HEXACYANOPLATINATE ALS MOLEKÜLSIEB	168
E.1.	Einleitung	168
E.2.	Experimentelles Vorgehen	168
E.2.1.	Begasen der Molekülsiebe	168
E.2.2.	Entgasen der Molekülsiebe	169
E.2.2.1.	Entgasen im Hochvakuum massenspektrometrisch	169
E.2.2.1.1.	Entgasen frisch hergestellter Molekülsiebe	170
E.2.2.1.1.1.	$CoPd(CN)_6$.Ne	170
E.2.2.1.1.2.	$CoPd(CN)_6$.He	170
E.2.2.1.1.3.	$CdPt(CN)_6$.Ne	170
E.2.2.1.1.4.	$CdPt(CN)_6$.H_2	170
E.2.2.1.2.	Entgasen nachträglich beladener Molekülsiebe	171
E.2.2.1.2.1.	$CdPt(CN)_6$.Ne	171
E.2.2.1.2.2.	$CdPt(CN)_6$.Preßluft	171
E.2.2.2.	Entgasen bei Normaldruck	174
E.2.2.2.1.	Edelgase als Gastatome	176
E.2.2.2.2.	Zweiatomige Gastmoleküle	189
E.3.	Diskussion	189
E.3.1.	Diskussion der Fenstergröße	189
E.3.2.	Zum Problem der Edelgasdurchmesser	191
E.3.3.	Der erreichte Gasgehalt	193
E.3.4.	Die Entgasungsgeschwindigkeiten	196
F.	SUCHE NACH WEITEREN WIRTSGITTERN	202
F.1.	Einleitung: Übergang wissenschaftlich-technisch	202
F.2.	Dreiwertige Hexacyanometallatanionen: Probleme geeigneter Kationen	202
F.2.1.	Zweiwertige Kationen	203
F.2.2.	Dreiwertige Kationen	204
F.2.2.1.	Fällung ohne Gasdruck	204
F.2.2.2.	Fällung unter Gasdruck	205
F.2.2.3.	Diskussion	206
F.3.	Ersatz der Cyanidgruppe durch NO oder CO, um zweiwertige Anionen zu erhalten	208
F.3.1.	Pentacyanonitrosylverbindungen	209
F.3.2.	$K_2[Co(CN)_5CO]$	209

G.	EXPERIMENTELLE EINZELHEITEN ZUR KRISTALLZÜCHTUNG .	211
G.1.	Gelkristallisation	211
G.1.1.	Lösungsmittel Wasser	211
G.1.1.1.	Darstellung eines Kieselgels	211
G.1.1.2.	Aussehen der im Gel unter "normalen" Bedingungen gewachsenen Kristalle	212
G.1.1.3.	Einfluß der Konzentration	213
G.1.1.4.	Einfluß der Dimension des Reagenzglases	213
G.1.1.5.	Einfluß der Temperatur	213
G.1.1.6.	Einfluß des Säureanions	214
G.1.1.7.	Kristallzucht im Vakuum	215
G.1.1.8.	Züchtung im ionenfreien Gel (reines Kieselsäuregel)	215
G.1.1.9.	Züchtung mit Suprapur-Substanzen	216
G.1.2.	Andere Lösungsmittel	217
G.1.2.1.	Alkohole	217
G.1.2.3.	Benzol	217
H.	ANHANG	218
I.	LITERATURVERZEICHNIS	306

A. INHALTSÜBERSICHT

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit den Verbindungen $M^{I}M^{II}(CN)_6$ und ihren Einschlußverbindungen. Hierzu werden zunächst die leeren Verbindungen, die in der Literatur außer $CdPd(CN)_6$ nur als Pulver beschrieben werden, magnetisch untersucht, dann ihre Fähigkeit zur Bildung von Einschlußverbindungen oder ihre Eignung als Molekülsieb. Die erhaltenen Clathrate werden anschließend charakterisiert.

Folgende Ergebnisse wurden erhalten:

1. Von $FePd(CN)_6$ und $FePt(CN)_6$ wurden mit Hilfe der Gelkristallisation Einkristalle hergestellt und eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt. Sie kristallisieren wie $CdPd(CN)_6$ kubisch in der Raumgruppe Fm3m mit 4 Formeleinheiten pro Elementarzelle ("Berliner Blau"-Struktur). Die Elementarzelle ist aus acht Unterwürfeln aufgebaut, deren Mitten bei $FePd(CN)_6$ leer sind, bei $FePt(CN)_6$ konnte eine ganz geringe Elektronendichte festgestellt werden, ein O-Atom von einem eventuell darin enthaltenen Wassermolekül ließ sich jedoch nicht verfeinern.

2. $CuPd(CN)_6$ bildet plattenartige Einkristalle und kristallisiert tetragonal in der Raumgruppe F4/mmm mit 4 Formeleinheiten pro Elementarzelle. Hier ist wegen der Jahn-Teller-Verzerrung am Kupfer eine Achse länger, so daß man die tetragonale Symmetrie erhält, im übrigen entspricht die Struktur der der Eisenverbindungen. Die Dehnung ist allein auf die unterschiedlichen Cu-N-Bindungslängen zurückzuführen.

3. Magnetische Messungen an $MPt(CN)_6$ mit M=Mn,Fe,Co,Ni,Cu zeigen, daß Hochspinkomplexe vorliegen. Obwohl 3d-Metalle vorliegen, darf man die Spin-Bahn-Kopplung nicht vernachlässigen.

4. Die Verbindungen $M^{I}M^{II}(CN)_6$ mit M^{I} = Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd und M^{II} = Pd, Pt sind befähigt zur Bildung von Einschlußverbindungen. Es lassen sich Ar, Kr, Xe, N_2, CO, H_2S, CH_4, CH_3F, CH_2F_2 und CHF_3 einschließen. CO_2 und N_2O geben total gesprungene Kristalle. O_2 und NO werden ebenfalls eingeschlossen, entweichen aber im Zeitraum von mehreren Wochen ganz langsam wieder. Die

durch den Käfighohlraum gegebene Grenze für die Größe der Gastmoleküle liegt bei CF_4. Es wird ebenso wie CH_3Cl und SF_6 nicht eingeschlossen. Sehr hydrophile Verbindungen wie H_2O, HCN, CH_2O und CH_3OH werden nicht eingeschlossen.

5. Die Darstellung der Clathrate muß unter erhöhtem Druck der Gase stattfinden, da ihre Konzentration sonst zu gering für einen Einschluß ist. Die Darstellung erfolgt deshalb im Autoklaven durch Vereinigung der mit Gas gesättigten Lösungen unter erhöhtem Gasdruck.

6. Bei $NiPt(CN)_6$ und $MgPt(CN)_6$ läßt sich Ar während der Phasenumwandlung

$$Ni(NH_3)_6Pt(CN)_6 \longrightarrow NiPt(CN)_6 + 6NH_3 \quad \text{bzw.}$$

$$Mg(H_2O)_6Pt(CN)_6 \longrightarrow MgPt(CN)_6 + 6H_2O$$

in einer Festkörperreaktion im Autoklaven einlagern.

7. Aus der Besetzung aller Unterwürfelmitten resultiert die Grenzformel $M^{I}M^{II}(CN)_6.2$ Gast. Diese wird jedoch nicht immer erreicht. Die erzielte Füllung ist bei gegebenem Wirtsgitter von der Konzentration der Gastatome in der Lösung sowie deren Größe abhängig. Die einzelnen Wirtsgitter lagern unterschiedlich gut ein, wobei die Fähigkeit zum Einschluß mit der Güte der Kristalle der leeren Verbindung korreliert.

8. Das Freisetzen des Gases kann durch Zusatz eines Lösers für das Wirtsgitter, Zerreiben oder Erwärmen der Substanz erfolgen. Die thermische Stabilität der Clathrate nimmt mit der Größe der Gastatome zu.

9. Guinieraufnahmen zeigen, daß die größeren Gastatome und -moleküle eine Achsendehnung hervorrufen. Hierbei spielen Größe und Molekulargewicht des Gastes sowie der Füllungsgrad eine Rolle.

10. Von folgenden Clathraten wurden Einkristallstrukturanalysen durchgeführt: $CdPt(CN)_6$ mit Ar, Kr, Xe, CH_3F, CHF_3, $MnPt(CN)_6.1{,}6H_2S$, $CdPd(CN)_6.Xe$, $ZnPd(CN)_6.0{,}7N_2$. Die Untersuchungen zeigen, daß das Gastatom bzw. -molekül in der Mitte der Unterwürfel zu finden ist. Die Besetzung der Unterwürfel wurde für die Edelgase und H_2S statistisch gefunden, bei CH_3F und CHF_3 scheinen die Moleküle die Käfige

alternativ zu besetzen. Letztere ließen sich nur in den Differenz-Fourier-Synthesen finden, eine Verfeinerung gelang nicht.

11. Magnetische Untersuchungen an $CdPt(CN)_6.NO$ und $CdPt(CN)_6.O_2$ zeigen, daß sich NO im Käfig ebenso wie als freies Gas verhält, eine Dimerisierung scheint nicht vorzukommen.

12. Dielektrische Messungen an $CdPt(CN)_6.1,9CH_3F$ und der leeren Verbindung zeigen, daß CH_3F im Käfig rotieren kann. Ein plötzliches Einfrieren wurde im vermessenen Temperaturbereich (100-300K) nicht beobachtet.

13. Für die kleinen Atome und Moleküle He, Ne und H_2 wirken die Verbindungen als Molekülsieb. An der Grenze Clathrat/Molekülsieb liegen NO und O_2, die in einem Zeitraum von mehreren Wochen wieder entweichen. Da die Fensterdurchmesser der Clathrate einigermaßen genau bestimmbar sind, bilden die Entgasungsgeschwindigkeiten ein Verfahren zur Bestimmung der relativen Größe der Atome und Moleküle. He ist hiernach um einige Zehntel Å kleiner als Ne. Dieses wiederum weist nicht den in der Literatur zu findenden Durchmesser von 3,2 Å auf, sondern ist kleiner.

14. Der Übergang zu billigeren Wirtssystemen bereitet Probleme. Man benötigt eine 1:1-Stöchiometrie. Die untersuchten Verbindungen $M^IM^{II}(CN)_6$ (M^I=Ga^{3+},In^{3+},Tl^{3+},Fe^{3+} und M^{II}=Fe^{3+},Co^{3+},Ir^{3+}) fallen äußerst feinkristallin mit mehr oder weniger großem Wassergehalt an und schließen weniger Gas ein als die Hexacyanopalladate und -platinate. Der Ausweg, Pentacyanonitrosylferrate und Pentacyanocarbonylverbindungen zu verwenden, erwies sich bisher nicht als erfolgreich.

B. EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG

Das Cyanidion spielt als Komplexligand eine große Rolle. Deshalb ist eine Vielzahl von Cyanidkomplexen der Übergangsmetalle bekannt, die meist Anionen der allgemeinen Formel $[M^{n+}(CN)_x]^{(x-n)-}$ aufweisen. Ihre Strukturen gehen von unendlichen Ketten wie z.B. bei AgCN über Schichten wie bei $Ni(CN)_2$, mit dem sich Einlagerungsverbindungen herstellen lassen (1), zu dreidimensionalen Netzwerken wie z.B. beim Berliner Blau. Die Verbindungen mit den dreidimensionalen Netzwerken weisen zum Teil interessante Eigenschaften auf. So findet $Cu_2Fe(CN)_6$ Verwendung als semipermeable Membran in osmotischen Zellen, andere Hexacyanoferrate (II) können als Ionenaustauschermaterial dienen (2), $Co(CN)_2$ erlaubt die Einlagerung relativ großer Moleküle z.B. Arylhalogenide (3).
Eine große Gruppe unter den dreidimensionalen Netzwerken bilden die Verbindungen der allgemeinen Formel $M^A_k[M^B(CN)_6]_l.xH_2O$, die in der sog. Berliner-Blau-Struktur kristallisieren (siehe Abbildung 4 in Abschnitt C.2.1.). Während für die Fälle $k \neq 1$ gestörte Strukturen mit Leerstellen, die durch Wasser aufgefüllt werden, auftreten, erhält man für $k = l = 1$ die ideale Struktur. Als Beispiel hierfür wurde in der Literatur die Struktur des $CdPd(CN)_6$ aus Einkristallen bestimmt (4). Wie Abbildung 4 zeigt, zerfällt die Elementarzelle in acht Unterwürfel mit je einem Hohlraum in der Mitte, der leer bleibt. Da sich röntgenographisch wegen der ähnlichen Streufaktoren sowohl zwischen Cd und Pd als auch zwischen C und N schlecht unterscheiden läßt, ist diese Bestimmung jedoch relativ unsicher.
Aufgabe dieser Arbeit war es nun, diese Verbindungen näher zu untersuchen, insbesondere, ob sich der Hohlraum möglicherweise durch andere Atome oder Moleküle auffüllen läßt.

C. DIE STRUKTUREN DER HEXACYANOMETALLATE

C.1. Grundsätzliche Strukturbetrachtungen über Hexacyanometallate

C.1.1. Strukturtypen bei den Hexacyanometallaten

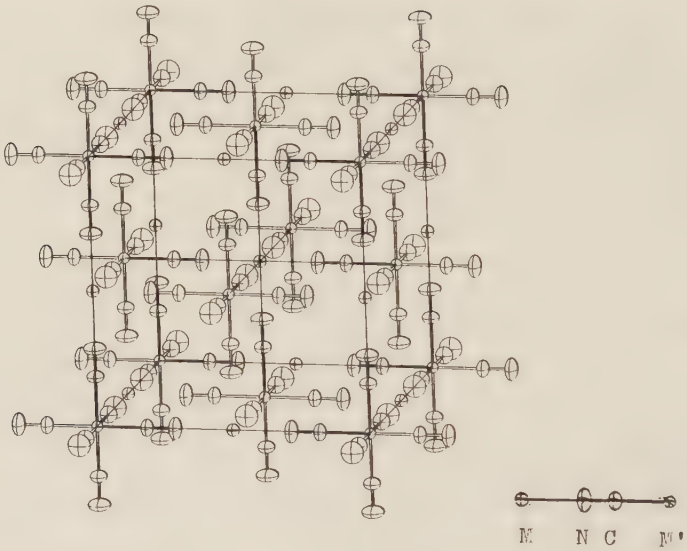
Die Strukturen der Hexacyanometallate werden durch das große oktaedrische Hexacyanometallatanion bestimmt, das meist unverzerrt erhalten bleibt. Leichte Verzerrungen treten bei den Verbindungen $M_x^+[M'(CN)_6]^{x-}$ mit $x = 3,4$ auf, ebenso bei $Mn_2[Ru(CN)_6]\cdot 8H_2O$(5). Dieses oktaedrische Hexacyanometallatanion besitzt drei- und vierzählige Achsen. Es ist nun eine Frage der Kationen, ob alle Achsen strukturbestimmend wirken und eine kubische Struktur entsteht, oder ob die vierzähligen Achsen verloren gehen und eine hexagonale bzw. trigonale Struktur entsteht.

Abb. 1 zeigt die kubische Elementarzelle der Raumgruppe Fm3m, wie sie z.B. von $ZnPd(CN)_6$ gebildet wird, in Abb. 1a ist dieselbe Elementarzelle entlang ihrer dreizähligen Achse aufgestellt. Ein Würfel ist ja eine Spezialform des Rhomboeders mit dem Winkel 90°. Hier sieht man deutlich die Ähnlichkeit der kubischen Struktur mit den hexagonalen Strukturen.

Um den Einfluß der Kationen abzuschätzen, ist sicher ihre bevorzugte Koordinationszahl von großer Bedeutung. So bevorzugt Ag^+ eine lineare oder tetraedrische Umgebung. Diese wird es nach Möglichkeit in den Verbindungen zu erhalten suchen. Ebenso kann man für große Ionen wie Ba^{2+} oder La^{3+} Strukturen erwarten, in denen das Kation eine hohe Koordinationszahl, die mit Wasser aufgefüllt wird, aufweist, was sich in einer hexagonalen bzw. trigonalen Struktur verwirklichen läßt, unter Umständen auch in einer orthorhombisch verzerrten hexagonalen Struktur. Die streng oktaedrische Umgebung der kubischen Raumgruppe ist hier ungeeignet. So kann man allgemein finden, daß kleine, polarisierende Kationen die kubische Struktur begünstigen, größere eine hexagonale bzw. trigonale. Bei d-Ionen, die stärker polarisierend wirken, als Ionen mit einer p-Schale als äußerer Schale, wird die kubische Struktur schon bei größeren Radien ausgebildet. So kristallisiert $HgPd(CN)_6$ mit dem großen Hg^{2+} ($r = 1,10\text{Å}$) schon in der kubischen Struktur, während diese in der Reihe $SEKFe(CN)_6.4H_2O$ bzw. $SEFe(CN)_6.xH_2O$ ($x = 4,5$),

Abbildung 1

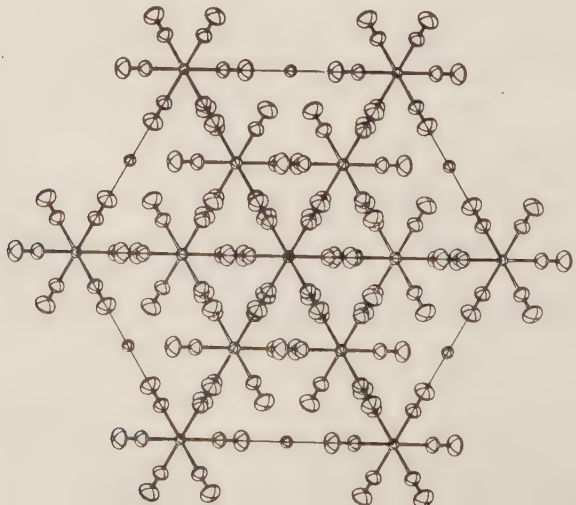
Elementarzelle der Raumgruppe Fm3m



Diese Art der Darstellung ist in allen Abbildungen mit Ausnahme von Abb. 2,3,4,21 verwendet und gibt die Größe der Schwingungsellipsoide an.

Abbildung 1a

Elementarzelle der Raumgruppe Fm3m entlang der dreizähligen Achse aufgestellt



wobei SE = La oder Lanthanidenelement (r_{3+} = 0,85 -1,14Å) nicht auftritt. Scandium (r = 0,81Å) bildet den interessanten Grenzfall, daß es mit dem dreiwertigen Anion in $ScFe(CN)_6.4H_2O$ noch in der Raumgruppe Cmcm kristallisiert mit dem vierwertigen Anion in $ScKFe(CN)_6.4H_2O$ bereits in der kubischen Struktur. Die geringe Verkürzung der Abstände, bedingt durch die größere Ladung, läßt die Polarisation so ansteigen, daß der Übergang zur kubischen Struktur stattfindet. $ScCo(CN)_6.4H_2O$ erhält man beim Eindampfen in der Kälte wasserhaltig in der Raumgruppe Cmcm, aus der siedenden Lösung jedoch fällt es als $ScCo(CN)_6$ wasserfrei in der Raumgruppe Fm3m aus (6).

C.1.1.1. Hexagonale und ähnliche Strukturen

Trigonal wasserfrei in der Raumgruppe $P\bar{3}1m$ kristallisieren beispielsweise $K_2Pd(CN)_6$(7) und $K_2Pt(CN)_6$(8). Hier sind die $M'(CN)_6$-Oktaeder entlang ihrer dreizähligen Achsen so gestapelt, daß jeweils 2 Cyanidgruppen streng in der (100), (010) und in der (001)-Ebene liegen. Die K-Atome liegen auf halber Höhe der Elementarzelle bei 1/3, 2/3, 1/2 bzw. 2/3, 1/3, 1/2 und werden von den Stickstoffatomen der CN-Gruppen in einem entlang der dreizähligen Achse leicht gestauchten Oktaeder umgeben. Die Tl^+-Ionen mit ihrer leicht polarisierbaren $6s^2$-Schale bewirken eine weitere Verzerrung dieser Struktur bei $Tl_2Pd(CN)_6$(7) und $Tl_2Pt(CN)_6$(6), die in der Raumgruppe $P\bar{3}$ kristallisieren. Die Oktaedrische Umgebung der Tl-Atome geht dabei verloren, die allgemeine trigonale Symmetrie bleibt jedoch erhalten. Bei den Silberverbindungen schließlich erhält man feine verzwirbelte Nadeln, die aus technischen Gründen nicht weiter untersucht werden konnten. Das fadenartige Wachstum der Kristalle läßt jedoch vermuten, daß das Silber hier wie in AgCN linear von zwei N umgeben ist.
In den Reihen $SEKFe(CN)_6.4H_2O$ und $SEFe(CN)_6.xH_2O$(x=4,5), wobei SE = La oder Lanthanidenelement tritt bei den Kationen mit großem Radius eine hexagonale Struktur auf. So kristallisiert $LaKFe(CN)_6.4H_2O$(6) und $LaFe(CN)_6.5H_2O$(9) in der Raumgruppe $P6_3/m$. Hier ergänzen 3 Wassermoleküle die für das La^{3+} erforderliche Koordinationszahl 9. Das etwas kleinere Ho^{3+} benötigt ir $HoFe(CN)_6.4H_2O$(6) nur noch 2 Wassermoleküle für seine Koordina-

tionszahl 8. Dadurch wird die Struktur weiter verzerrt und man erhält die orthorhombische Raumgruppe Cmcm. In dieselbe Raumgruppe fallen, wie neuerdingsfestgestellt wurde, die Ca- und Sr-Verbindungen des $Pt(CN)_6^{2-}$ mit 4 H_2O. Wo in der Gruppe der Lanthaniden der Übergang von der Raumgruppe $P6_3/m$ zu Cmcm stattfindet, wurde nicht geprüft. $BaK_2Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ schließlich kristallisiert in der Raumgruppe R32/c. Auch hier ergänzen Wassermoleküle die Koordinationszahl 9.

C.1.1.2. Strukturen im Berliner-Blau-Typ

Bei den Strukturen im Berliner-Blau-Typ dagegen bleibt der $M(NC)_6$-Oktaeder im wesentlichen erhalten, wenn auch teilweise Leerstellen durch H_2O aufgefüllt werden. Diese Strukturen werden von einer Vielzahl von Übergangsmetallhexacyanometallaten gebildet und gehorchen der allgemeinen Formel $M_k^A[M^B(CN)_6]_l \cdot xH_2O$, weshalb man sich auch schon früh für deren Struktur interessierte.

C.1.1.2.1. Das "klassische" Modell von Keggin und Miles

Bereits 1930 entwickelten Keggin und Miles aus Pulveraufnahmen folgendes Modell (10):

Die Verbindungen kristallisieren kubisch flzent. in der Raumgruppe Fm3m mit Achsen von etwa 10Å. Die Metallatome M^A und M^B besetzen nun die Ecken und die Flächenmitten des Würfels sowie die Kantenmitten und die Mitte des Würfels und werden jeweils durch eine Cyanidgruppe verbunden. Man erhält also vereinfacht ausgedrückt ein NaCl-Gitter, in dem die Ionen durch die Cyanidstangen getrennt sind. Dadurch zerfällt der große Würfel in 8 Unterwürfel. (Siehe auch Abb. 4 in Abschnitt A.2.2.). Die Mitte dieser Unterwürfel wird nun mit der für die Stöchiometrie erforderlichen Menge M^A oder K^+ besetzt. Die Wassermoleküle werden als in den Löchern des Gitters sitzend angenommen, aber es wird ihnen keine bestimmte kristallographische Lage zugeordnet. Entsprechend den Formeln $Fe[Fe(CN)_6]$, $KFe[Fe(CN)_6]$ und $K_2Fe[Fe(CN)_6]$ sollten alle Unterwürfel leer, halb oder ganz mit Kalium gefüllt sein. Dichtebestimmungen zur Kontrolle der Zahl der Fe pro Elementarzelle konnten lange nicht gemacht werden, da die Berliner-Blau-Verbindungen extrem fein und mit einem schlecht definierbaren

Wassergehalt ausfielen. Während spätere Untersuchungen zeigten, daß diese Strukturen für die Kaliumeisenverbindungen falsch sind, wird die für das $K_2Fe[Fe(CN)_6]$ vorgeschlagene Struktur im $Cs_2Mg[Fe(CN)_6]$ und $Cs_2Li[Fe(CN)_6]$(11) verwirklicht. Ersatz des Li durch das größere Na ergibt im $Cs_2Na[Fe(CN)_6]$(12) durch leichte Verzerrung eine monokline Elementarzelle. Dieselbe Struktur wurde für $Cs_2Na[Co(CN)_6]$ gefunden.

C.1.1.2.2. Struktur des $Co(CN)_2$

Ebenfalls aus Pulveraufnahmen leitet W. Rothenstein die Struktur des $Co(CN)_2$ ab (3). Es liegt ein weitmaschiges dreidimensionales Gerüst $Co(CN)_3^-$ vor. Zur Erfüllung der Stöchiometrie ist in jedem zweiten Teilwürfel ein Co^{2+}-Ion gebunden. Die Struktur ist deshalb als $Co[Co(CN)_3^-]_2$ zu formulieren. Fehlende CN-Gruppen machen die inneren Hohlräume von außen zeolithartig zugänglich.

C.1.1.2.3. Verbessertes Modell von Ludi und Güdel

Durch verbesserte Techniken gelang es später, Berliner-Blau-Verbindungen auch gröber kristallin und alkalifrei herzustellen. Aus einem Vergleich von Gitterkonstanten, Dichten, analytischen und IR-Daten entwickelten Ludi und Güdel ein verbessertes Modell (13).
Die Annahme von unkoordinierten M^A in der Mitte der Unterwürfel wurde verworfen. Nur die Würfelecken und Flächenmitten sind mögliche Lagen für die Metallatome. Allein für die Stöchiometrie $k = l = 1$ sind alle Gitterplätze besetzt. Bei allen anderen Stöchiometrien treten Leerstellen im Gitter auf und zwar fehlen immer ganze $M^B(CN)_6$-Oktaeder, wodurch das feste dreidimensionale M^A-N-C-M^B-C-N-M^A - Netzwerk unterbrochen wird. Nur für $k = l = 1$ existieren regelmäßige M^AN_6 - Oktaeder. Bei allen anderen Stöchiometrien koordinieren im Durchschnitt weniger als 6 N-Atome M^A. Diese Leerstellen im Koordinations-Oktaeder werden nun durch O-Atome von Wasser ausgefüllt. Eine zweite Art von Wasser liegt in der Nähe der Unterwürfelmitten und ist zeolithischer Natur.

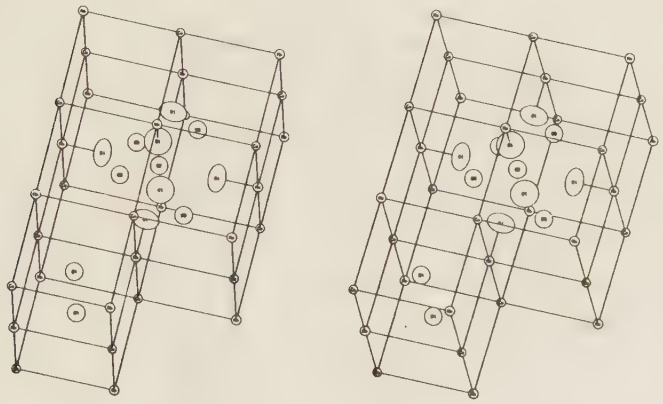
Das Modell von Ludi und Güdel ergibt also für die Stöchiometrie k = l = 1 identische Resultate mit denen von Keggin und Miles. Bei allen anderen Stöchiometrien treten Unterschiede auf. Während das Modell von Keggin und Miles für ein größer werdendes Verhältnis k/l zunehmende Dichten verlangt, müßten die Dichten nach Ludi und Güdel abnehmen, was auch gefunden wurde. Kristalluntersuchungen an $Mn_3[Co(CN)_6]_2 \cdot xH_2O$(14) schienen ebenfalls das Modell zu bestätigen, bei dem das zweiwertige Metall einen verzerrten Koordinations-Oktaeder aus 4 N und 2 H_2O, die nahe den fehlenden N-Atomen liegen, aufweist.

C.1.1.2.4. Modell von Beall, Milligan, Korp und Bernal

Beall et al. verbesserten 1977 an Hand von Neutronen- und Röntgenstrukturanalysen an $Mn_3[Co(CN)_6]_2 \cdot 12H_2O$(15) das Modell: Auch hier sind die Kobaltplätze nur zu 2/3 besetzt. Der Unterschied besteht in der Lage der Wassermoleküle. Die Struktur setzt sich aus zwei Grundstruktureinheiten zusammen (siehe Abb. 2). Die erste Einheit besteht aus einer vollständigen Anordnung von Metall und Cyanidliganden. Der Würfel enthält ein Wassermolekül O_4 in seiner Mitte. Diese Einheit tritt zu 1/3 auf. Die 2. Struktureinheit tritt zu 2/3 auf. Hier fehlen 2Co-Atome. In diesem Fall koordinieren Wassermoleküle O_1 das Mn-Atom in derselben Lage, die sonst der N einnimmt. Zwei Wassermoleküle O_2 besetzen die Co-Lagen und weitere Wassermoleküle O_3 sitzen so auf den Raumdiagonalen, daß sie sowohl zu O_1 als auch zu O_2 einen Wasserstoffbrückenabstand aufweisen und so ein festes Wasserstoffbrückennetzwerk bilden. Diese H_2O-Cluster scheinen für die Stabilisierung der Struktur wichtig zu sein.

Abbildung 2

Struktureinheiten bei $Mn_3[Co(CN)_6]_2 \cdot 12H_2O$ (aus (15))

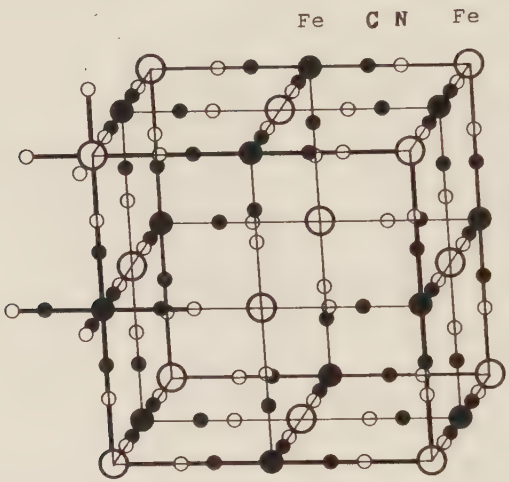


C.1.1.2.5. Die Struktur von Berliner Blau $Fe_4[Fe(CN)_6]_3 \cdot xH_2O$

Inzwischen ist es auch gelungen, Einkristalle von Berliner Blau $Fe_4[Fe(CN)_6]_3 \cdot xH_2O$(16) herzustellen. Strukturuntersuchungen hiervon zeigen zusätzliche primitive Reflexe, so daß die Raumgruppe Fm3m in Pm3m übergeht. Hier sind einige Lagen nicht mehr durch Symmetrie verbunden, so daß man die Ecken und die Mitte des großen Würfels getrennt besetzen kann. Abhängig von der Darstellung tritt ein gewisses Maß an Ordnung bei den fehlenden $Fe(CN)_6$-Oktaedern auf. Die $Fe(CN)_6$-Gruppe in der Würfelmitte fehlt häufiger. Abb. 3 zeigt die idealisierte Struktur, wenn jeder Würfel in der Mitte frei bleibt. Die Fehlordnung geht auch daraus hervor, daß sich Wasser entfernen und wieder einlagern läßt, was bei der idealen Struktur nicht der Fall sein dürfte.

Abbildung 3

Idealisierte Struktur von $Fe_4[Fe(CN)_6]_3.xH_2O$



C.2. Die Strukturen der Hexacyanopalladate und -platinate der allgemeinen Formel $MM'(CN)_6$

Die zweiwertigen Übergangsmetalle der d-Reihe ab Mn sowie Cd^{2+} und Hg^{2+} bilden mit $Pd(CN)_6^{2-}$ bzw. $Pt(CN)_6^{2-}$ eine kubische Struktur, die lediglich für Cu^{2+} und Cr^{2+} wegen des Jahn-Teller-Effektes tetragonal verzerrt ist. Die Mg^{2+} und Ca^{2+}-Verbindungen fallen beim Auskristallisieren aus wäßriger Lösung zunächst wasserhaltig an und zwar kristallisiert $MgPt(CN)_6.6H_2O$ wie $Co(NH_3)_6Co(CN)_6$ (17) in der Raumgruppe $R\bar{3}$ und $CaPt(CN)_6.4H_2O$ in der Raumgruppe Cmcm. Beim Trocknen im Vakuum über P_4O_{10} oder Erhitzen gehen sie jedoch auch in die kubische Struktur über.

C.2.1. Die Hexacyanopalladate und -platinate von Mn, Zn, Cd, Hg

Die Strukturen von $MPt(CN)_6$ mit M = Mn, Zn, Cd, Hg wurden von Herrn Kämper (6) aus Einkristallen bestimmt; von $CdPd(CN)_6$ findet sich zwar eine Einkristallstrukturanalyse in der Literatur (4), da aber die dort veröffentlichten Daten stark von denen der Mn-, Zn-

und Hg-Verbindungen des $Pd(CN)_6$ abweichen, wurde auch diese Struktur neu bestimmt (7). Der Grund für die abweichenden Daten bei $CdPd(CN)_6$ liegt darin, daß dieses System für eine Röntgenstrukturanalyse wenig geeignet ist. Röntgenographisch läßt sich nämlich wegen der ähnlichen Streufaktoren zwischen Cd und Pd und C und N kaum unterscheiden. Daher weisen die ungeraden Schichtlinien nur eine äußerst geringe Intensität auf und man findet eine primitive Elementarzelle, die nur von einigen schwachen Reflexen durchbrochen wird. Deshalb scheint es eigentlich nicht sehr sinnvoll, dieses System als Beweis für die Struktur einer ganzen Gruppe auszuwählen. Noch ungünstiger werden die Verhältnisse beim $HgPt(CN)_6$. Hier sind nicht nur wieder beide Metalle und die C- und N-Atome sehr ähnlich. Hinzu kommt, daß die beiden schweren Metallatome so stark streuen, daß die leichten C- und N-Atome daneben besonders schlecht zu lokalisieren sind. Das Problem der schlechten Unterscheidbarkeit von C und N verbleibt jedoch für alle Verbindungen. Da die Kristalle jedoch in wäßrigem Medium bei Normaltemperatur erhalten wurden, kann man als sicher annehmen, daß unter diesen Bedingungen die $Pd(CN)_6^{2-}$ bzw. $Pt(CN)_6^{2-}$-Ionen erhalten bleiben.

Bis auf die Mn-Verbindungen, die eine schwach grüne Färbung aufweisen, sind die Verbindungen farblos und kristallisieren kubisch in der Raumgruppe Fm3m, was schon rein äußerlich an der Würfelform zu erkennen ist. Die Elementarzelle enthält 4 Formeleinheiten und ist in Abb. 4 dargestellt. Wie man sieht, sitzen die $M'(CN)_6$-Oktaeder auf den Ecken und Flächenmitten des Würfels, die M-Atome auf den Kantenmitten und in der Mitte des Würfels. Hierdurch entsteht ein voluminöses dreidimensionales Gerüst mit linearen M'-C-N-M-Gruppierungen, in dem jedes M-Atom eine streng oktaedrische Umgebung von 6 N-Atomen besitzt. Die Elementarzelle unterteilt sich in 8 Unterwürfel mit je einem großen Hohlraum. Sowohl Differenz-Fourier-Synthesen als auch chemische Analysen ergeben keinerlei Hinweis, daß darin Restwasser enthalten ist. Tabelle 1 gibt die Achsen der Verbindungen, die aus Guinier-Aufnahmen bestimmt wurden, und die interatomaren Abstände wieder.

Abbildung 4

Elementarzelle von $MnPd(CN)_6$

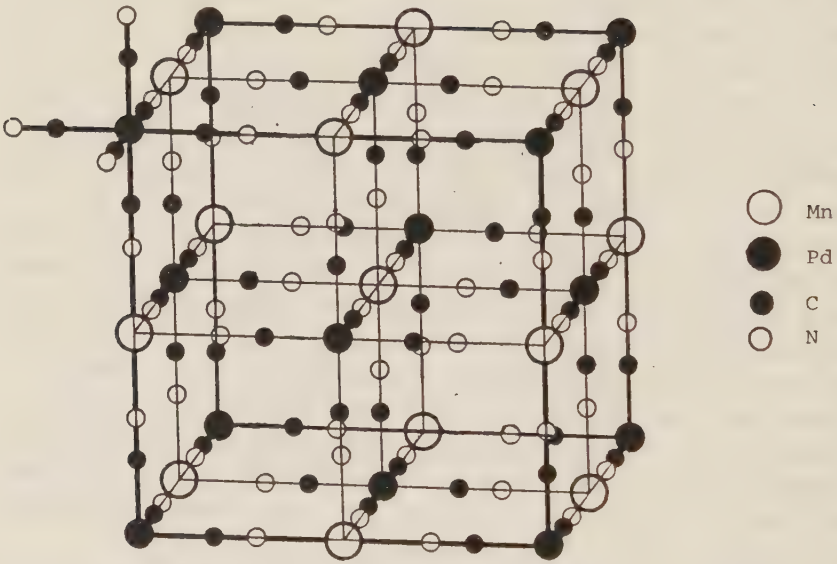


Tabelle 1

Achsen und interatomare Abstände der Hexacyanopalladate und -platinate des Mn, Zn, Cd und Hg

(In Klammern die Standardabweichungen der letzten Stelle)

Verbindung	Achse [Å]	Interatomare Abstände		
		Pd(Pt)-C[Å]	C-N[Å]	M-N[Å]
$MnPd(CN)_6$	10,722(7)	1,993(4)	1,143(5)	2,225
$ZnPd(CN)_6$	10,552(5)	1,998(3)	1,147(6)	2,131
$CdPd(CN)_6$	10,910(7)	1,985(6)	1,156(9)	2,314
$HgPd(CN)_6$	10,984(3)	1,982(12)	1,154(18)	2,356
$MnPt(CN)_6$	10,754(5)	2,005(2)	1,152(2)	2,220
$ZnPt(CN)_6$	10,574(3)	1,993(7)	1,165(10)	2,129
$CdPt(CN)_6$	10,937(6)	2,004(5)	1,145(8)	2,320
$HgPt(CN)_6$	11,003(4)	1,970(25)	1,176(41)	2,356

C.2.2. Hexacyanopalladate und -platinate von Fe, Co und Ni

C.2.2.1. Darstellung

Im Gegensatz zu den oben erwähnten Verbindungen bereitete die Darstellung von Einkristallen der Eisenverbindungen lange Schwierigkeiten, da sie trotz Gel-Kristallisation äußerst fein und in Trauben zusammengeballt anfielen. Noch größere Schwierigkeiten ergaben sich bei Kobalt und Nickel; deshalb konnten hiervon bisher noch keine Einkristalle hergestellt werden.
Die Einkristalle wurden mit Hilfe der Gel-Kristallisation erhalten, auf die in Abschnitt G näher eingegangen wird. Wegen der leichten Oxidierbarkeit des Fe^{2+} wurden angesäuerte, frisch bereitete 0,5 m $FeSO_4$-Lösungen verwendet und die Reagenzgläser so verschlossen, daß keine Luft mehr im Reagenzglas war. Das Anion im Gel war Azetat. Für die Darstellung des $FePt(CN)_6$ mußte zusätzlich ein Puffergel eingeschaltet werden, das die 1,5-fache Länge des platinathaltigen Gels besaß. Insgesamt waren die Konzentrationen 0,03 m.
Die für die Röntgenstrukturanalyse geeigneten Kristalle wuchsen erst innerhalb eines halben Jahres heran. Die $FePd(CN)_6$-Kristalle sind orangegelb, die $FePt(CN)_6$-Kristalle jedoch völlig farblos und nicht schwach gelblich wie in der Literatur (18) für $FePt(CN)_6$-Pulver berichtet wird. Die gelbliche Farbe erhielten die Autoren vermutlich durch Verunreinigungen mit Fe^{3+}. Die orangegelbe Farbe von $FePd(CN)_6$ entsteht vermutlich durch elektronische Wechselwirkungen zwischen dem reduzierenden Fe^{2+} und dem oxidierenden Pd^{4+}. Das weniger stark oxidierende Pt^{4+} gibt eine solche Wechselwirkung offenbar nicht, daher die Farblosigkeit.
Da nur sehr wenige, kleine Kristalle vorlagen, die sehr schlecht vom Gel zu trennen waren, wurden die Analysen wie bei den Co- und Ni-Verbindungen aus gefällten Pulvern erstellt, die im Vakuum über $Mg(ClO_4)_2$ getrocknet wurden. Die erhaltenen Werte sind in Tabelle 2 zusammengefaßt. Außerdem wurden die Achsen aus Guinieraufnahmen mit Silizium als Eichsubstanz bestimmt. Bei den Cobalt- und noch stärker bei den Nickelverbindungen sind diese jedoch mit einem großen Fehler behaftet, da die Aufnahmen infolge der Feinkristallinität sehr diffus waren. Die Achsen sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Die Computerausdrucke der Achsen und Indizierungen sind im Anhang zusammengestellt.

Tabelle 2

Analytische Daten der Hexacyanopalladate und -platinate von Fe, Co und Ni

Formel	Analytische Daten					
	experimentell			berechnet		
	N	C	H	N	C	H
$FePd(CN)_6 . 0,5H_2O$	24,75	21,52	0,50	25,67	22,01	0,31
$CoPd(CN)_6 . 1\ H_2O$	24,87	21,29	0,75	24,76	21,23	0,59
$NiPd(CN)_6 . 1,5H_2O$	24,26	21,08	0,83	24,13	20,70	0,87
$FePt(CN)_6 . 1\ H_2O$	19,59	17,35	0,54	19,77	16,95	0,47
$CoPt(CN)_6 . 1,5H_2O$	18,97	17,28	0,76	19,22	16,49	0,69
$NiPt(CN)_6 . 2\ H_2O$	18,62	16,17	1,06	18,85	16,16	0,90

Tabelle 3

Achsen der Hexacyanopalladate und -platinate von Fe, Co und Ni

(In Klammern die Standardabweichung der letzten Stelle)

Verbindung	Achse
$FePd(CN)_6 . 0,5H_2O$	10,581(6)
$CoPd(CN)_6 . 1\ H_2O$	10,499(5)
$NiPd(CN)_6 . 1,5H_2O$	10,406(7)
$FePt(CN)_6 . 1\ H_2O$	10,612(4)
$CoPt(CN)_6 . 1,5H_2O$	10,532(4)
$NiPt(CN)_6 . 2\ H_2O$	10,459(6)

C.2.2.2. Einkristallstrukturanalyse

Die für die Röntgenstrukturanalyse ausgesuchten Kristalle von 0,13 × 0,10 × 0,09 mm Kantenlänge bei $FePd(CN)_6$ und 0,1 × 0,1 × 0,125 mm Kantenlänge bei $FePt(CN)_6$ wurden nach den in Kap. D.8.2.2.2. genau beschriebenen Methoden präpariert und vermessen. Für $FePt(CN)_6$ konnten so bis zu einem Beugungswinkel von $\theta = 45^{\circ}$ 1516 Reflexe erhalten werden, wobei die Intensität des Referenzreflexes unverändert blieb, obwohl der Kristall sich gelblich verfärbte. Bei $FePd(CN)_6$ erlaubte die schlechte Qualität des Kristalls nur eine Messung bis $\theta = 33^{\circ}$ mit 702 Reflexen. Dann ließ die geringe Intensität der Reflexe im Verhältnis zum Untergrund eine weitere Messung unsinnig erscheinen, zumal sich bei der hochsymmetrischen Raumgruppe Fm3m auch aus den daraus erhaltenen 162 symmetrieunabhängigen Reflexen eine Struktur mit ausreichender Sicherheit berechnen läßt. Auch das $FePd(CN)_6$ war nach der Messung bräunlich verfärbt. Der interne R-Wert betrug 6,62%. Für $FePt(CN)_6$ ergaben sich 328 symmetrieunabhängige Reflexe mit einem internen R-Wert von 4,98%.
Da die isotypen Zink-Verbindungen bereits bekannt waren, (7,6) wurden deren Atomlagen und Temperaturfaktoren als Ausgangswerte für die Berechnung eingesetzt. Aus Extinktions-Gründen wurden der (002) und (004)-Reflex bei $FePd(CN)_6$ und der (111)-, (002)-, (004)- und (022)-Reflex bei $FePt(CN)_6$ bei den letzten Verfeinerungszyklen nicht mehr berücksichtigt. Die Übereinstimmung von beobachteten und berechneten Strukturfaktoren ergab die Richtigkeitsquotienten $R_w = 3{,}82\%$ für $FePd(CN)_6$ und 1,54% für $FePt(CN)_6$. Die Fo-Werte wurden mit

$$9{,}30/(\sigma^2|Fo| + 0{,}00012|Fo|^2 \text{ bei } FePd(CN)_6 \text{ und mit}$$

$$3{,}83/(\sigma^2|Fo|) \text{ für } FePt(CN)_6 \text{ gewichtet.}$$

Die anschließende Differenz-Fourier-Synthese war für $FePd(CN)_6$ nur noch geringfügig gewellt. Das Maximum der e^- - Dichte lag bei + 1,63 $e/\mathring{A}^3$, das Minimum bei -1,07 $e/\mathring{A}^3$. In der Mitte der Unterwürfel konnte keine e^- - Dichte gefunden werden. Bei $FePt(CN)_6$ betrugen die entsprechenden Werte +1,50 $e/\mathring{A}^3$ und -2,91 $e/\mathring{A}^3$. Hier ließ sich jedoch in der Mitte der Würfel eine leichte e^- - Dichte von 0,5 $e/\mathring{A}^3$ feststellen, die jedoch so stark über den ganzen Käfig verschmiert war, daß es nicht möglich war, ein O-Atom in dieser La-

ge zu verfeinern. Die kristallographischen Daten der Verbindungen sind in Tabelle 4 und 5 zusammengestellt. Atomparameter und Temperaturfaktoren finden sich in Tabelle 6 und 7, die beobachteten und berechneten Strukturfaktoren in Tabelle 81 und 82 (Anhang).

Tabelle 4

Kristalldaten von $FePd(CN)_6 \cdot 0,5\ H_2O$

Molekulargewicht:	327,361
Kristallform:	Würfel
Raumgruppe:	Fm3m
Auslöschungsgesetze:	hkl: h + k, k + l, (l + h) = 2n
Gitterkonstanten:	a = b = c = 10,581 Å
Elementarzellenvolumen:	$V_{EZ} = 1184,62$ Å^3
Formeleinheiten pro Elementarzelle:	Z = 4
Röntgenographische Dichte:	$D_x = 1,84 \cdot 10^3$ kg/m^3
Experimentelle Dichte:	$D_{exp} = 1,87 \cdot 10^3$ kg/m^3
Linearer Schwächungskoeffizient:	$\mu = 25,82$ cm^{-1} (Mo K_α)
Zahl der symmetrieunabhängigen Reflexe:	N = 159
Zahl der variablen Parameter:	NP = 9
Richtigkeitsquotienten:	R = 4,45%
	R_W = 3,82%
	R_G = 5,96%
Interatomare Abstände:	Pd-C: 2,004(10) Å
	C-N : 1,140(13) Å
	Fe-N: 2,147 Å

(In Klammern: Standardabweichung der letzten Stelle)

Tabelle 5

Kristalldaten von $FePt(CN)_6 \cdot 1\ H_2O$

Molekulargewicht:	425,058
Kristallform:	Würfel
Raumgruppe:	Fm3m
Auslöschungsgesetze:	hkl: h + k, k + l, (l + h) = 2n
Gitterkonstanten:	a = b = c = 10,612 Å
Elementarzellenvolumen:	V_{EZ} = 1195,07 Å^3
Formeleinheiten pro Elementarzelle:	Z = 4
Röntgenographische Dichte:	$D_x = 2{,}36 \cdot 10^3$ kg/m^3
Experimentelle Dichte:	$D_{exp} = 2{,}33 \cdot 10^3$ kg/m^3
Lineare Schwächungs-Koeffizient:	μ = 129,87 cm^{-1} (Mo K_α)
Zahl der symmetrieunabhängigen Reflexe:	N = 323
Zahl der variablen Parameter:	NP = 9
Richtigkeitsquotienten:	R = 1,78%
	R_W = 1,54%
	R_G = 2,04%
Interatomare Abstände:	Pt-C:= 1,999(4) Å
	C-N : 1,160(5) Å
	Fe-N: 2,147 Å

(In Klammern: Standardabweichung der letzten Stelle)

Tabelle 6

Atomparameter und Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren von $FePd(CN)_6$

ATOM	X/A	Y/B	Z/C	K	U11	U22	U33	U23	U13	U12
FE	.5000	.5000	.5000	.0208	.0190	.0190	.0190	0.0000	0.0000	0.0000
	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	.0006	.0006	.0006	0.0000	0.0000	0.0000
PD	0.0000	0.0000	0.0000	.0208	.0169	.0169	.0169	0.0000	0.0000	0.0000
	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	.0005	.0005	.0005	0.0000	0.0000	0.0000
C	.1893	0.0000	0.0000	.1250	.0235	.0306	.0306	0.0000	0.0000	0.0000
	.0010	0.0000	0.0000	0.0000	.0042	.0029	.0029	0.0000	0.0000	0.0000
N	.2971	0.0000	0.0000	.1250	.0196	.0442	.0442	0.0000	0.0000	0.0000
	.0009	0.0000	0.0000	0.0000	.0038	.0034	.0034	0.0000	0.0000	0.0000

Tabelle 7

Atomparameter und Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren von $FePt(CN)_6$

ATOM	X/A	Y/B	Z/C	K	U11	U22	U33	U23	U13	U12
FE	.5000	.5000	.5000	.0200	.0110	.0110	.0110	0.0000	0.0000	0.0000
	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	.0002	.0002	.0002	0.0000	0.0000	0.0000
PT	0.0000	0.0000	0.0000	.0200	.0091	.0091	.0091	0.0000	0.0000	0.0000
	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	.0001	.0001	.0001	0.0000	0.0000	0.0000
C	.1884	0.0000	0.0000	.1250	.0135	.0188	.0188	0.0000	0.0000	0.0000
	.0304	0.0000	0.0000	0.0000	.0013	.0009	.0009	0.0000	0.0000	0.0000
N	.2977	0.0000	0.0000	.1250	.0119	.0304	.0304	0.0000	0.0000	0.0000
	.0903	0.0000	0.0000	0.0000	.0012	.0012	.0012	0.0000	0.0000	0.0000

C.2.3. $CuPd(CN)_6$ und $CuPt(CN)_6$

C.2.3.1. $CuPd(CN)_6$

C.2.3.1.1. Darstellung

Die Darstellung von $CuPd(CN)_6$ erfolgte ebenfalls durch Gel-Kristallisation in einem Kieselgel. Die Konzentration betrug 0,025 m, als Anion wurde Nitrat verwendet. Die erhaltenen türkisgrünen Kristalle waren sternartig zu Viellingen verwachsen. Nur vereinzelt standen schaufelartig weniger verzwillingte Kristalle aus dem Verband heraus. Diese wurden abgeschnitten und aus ihnen ein unverzwillingtes Exemplar durch sorgfältiges Herausschneiden ausgewählt.

Die chemische Analyse der Kristalle ergab $CuPd(CN)_6$:

Cu:	19,21%	(berechnet 19,49%)
Pd:	32,98%	(berechnet 32,63%)
C :	22,05%	(berechnet 22,10%)
N :	25,71%	(berechnet 25,78%) .

Die Dichte der Verbindung wurde an einem 2 mm großen Vielling nach der Schwebemethode in einem Cyclohexan/Bromoform-Gemisch zu 1,87g/cm^3 bestimmt.

C.2.3.1.2. Röntgenstrukturanalyse

Der für die Röntgenstrukturanalyse ausgeschnittene Einkristall von 0,225 x 0,2 x 0,062 mm Kantenlänge wurde ebenfalls nach den in Abschnitt D.8.2.2.2. beschriebenen Methoden präpariert und vermessen. Man erhielt 1139 Reflexe bis zu einem Beugungswinkel $\theta = 41^{\circ}$, wobei die Intensität des Referenzreflexes um etwa 3% schwankte.

Die Elementarzelle der Verbindung ist tetragonal innenzentriert (Raumgruppe I4/mmm mit den Achsen $a = b = 7{,}762$ Å und $c = 11{,}003$ Å) wobei die Elementarzelle zwei Formeleinheiten enthält. Aus Gründen der Vergleichbarkeit mit den kubischen Verbindungen wurde jedoch vorgezogen, in der durch Verdopplung der Elementarzelle erhaltenen Raumgruppe F4/mmm zu rechnen. Die neuen Achsen sind $a' = b' = a\sqrt{2} = 10{,}270$ Å und $c' = c = 11{,}003$ Å.

Nach Mittelung über die symmetrieäquivalenten Reflexe erhält man 630 symmetrieunabhängige Reflexe mit einem internen R-Wert von 4,52%. Die schweren Metallatome wurden auf die vierzähligen Lagen (000) für Pd und (001/2) für Cu gesetzt und damit eine Fourier-Synthese gerechnet, um die Parameter der C- und N-Atome zu erhalten. Diese liegen auf den sechzehnzähligen Lagen (x00) (C1,N1) und auf den achtzähligen Lagen (00x) (C2,N2).

Nach Verfeinerung aller Parameter, wobei aus Extinktionsgründen die Reflexe (020), (040), (022), (220) bei den letzten Verfeinerungszyklen nicht mehr berücksichtigt wurden, ergab sich der Richtigkeitsquotient $R_w = 3,27\%$, wobei mit $31/(\sigma^2)|Fo| + 0,00012|Fo|^2$ gewichtet wurde. Die abschließende Differenz-Fourier-Synthese war nur noch geringfügig gewellt. Das Maximum der e^--Dichte betrug + 1,11 e/Å^3, das Minimum - 3,48 e/Å^3. Tabelle 8 gibt die Kristalldaten, Tabelle 9 die Atomparameter und Temperaturfaktoren wieder. Die beobachteten und berechneten Strukturfaktoren finden sich in Tab. 83 (Anhang). Abb. 5 zeigt die Elementarzelle von $CuPd(CN)_6$ in der Raumgruppe F4/mmm. Die Ähnlichkeit mit den kubischen Hexacyanopalladaten und -platinaten ist klar zu erkennen. Der einzige Unterschied besteht darin, daß nicht mehr alle Achsen die gleiche Länge aufweisen, sondern die c-Achse länger als die beiden anderen Achsen ist. Auch hier besetzen die Pd-Atome die Ecken und Flächenmitten der Elementarzelle, die Cu-Atome sitzen auf den Kantenmitten und in der Mitte der Elementarzelle. Beide Atomsorten sind jeweils durch eine Cyanidgruppe verbunden. Hierbei weist Pd eine fast regelmäßige oktaedrische Umgebung von 6 C-Atomen auf. Die Pd-C-Abstände betragen viermal 1,990(1) und zweimal 1,995 Å, sind also praktisch innerhalb der Fehlergrenzen gleich. Auch die C-N-Abstände sind mit viermal 1,153(1) Å und zweimal 1,146 Å innerhalb der Fehlergrenzen gleich. Lediglich die Cu-Atome sind verzerrt oktaedrisch von 6 N-Atomen umgeben. 4 Bindungen sind kürzer, 2 länger, so daß sich die Koordinationszahl 4 + 2 für das Cu-Atom ergibt. Die Cu-N-Abstände betragen viermal 1,991 Å und zweimal 2,361 Å. Die Unterschiede in den Achsen werden also allein durch die unterschiedlichen Cu-N-Bindungslängen verursacht. Die Elementarzelle besteht auch hier aus 8 Unter-

würfeln mit jeweils einem großen Hohlraum, der hier allerdings eine längliche Form aufweist. Aus der Differenz-Fourier-Synthese ergab sich keinerlei Hinweis auf Restwasser darin; auch analytisch wurde kein Wasser gefunden.

Abbildung 5

Elementarzelle von $CuPd(CN)_6$

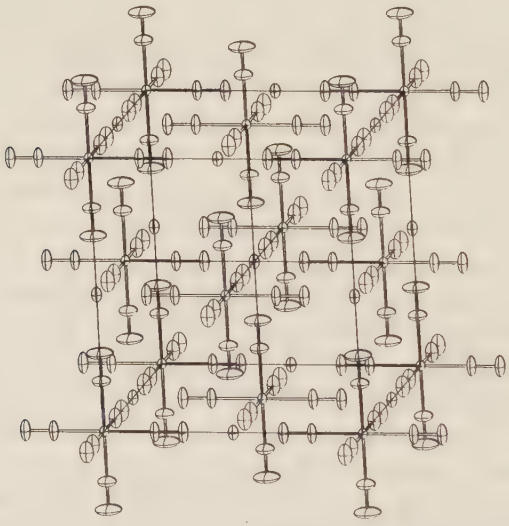


Tabelle 8

Kristalldaten von $CuPd(CN)_6$

Molekulargewicht:	326,052
Kristallform:	Platten
Raumgruppe:	$F4/mmm$
Auslöschungsgesetze:	hkl: $h+k$, $k+l$, $(l+h) = 2n$
Gitterkonstanten:	$a = b = 10{,}270$ Å, $c = 11{,}003$ Å
Elementarzellenvolumen:	$V_{EZ} = 1160{,}52$ Å^3
Formeleinheiten pro Elementarzelle:	$Z = 4$
Röntgengenographische Dichte:	$D_x = 1{,}87.10^3$ kg/m^3
Experimentelle Dichte:	$D_{exp} = 1{,}87.10^3$ kg/m^3
Linearer Schwächungs-Koeffizient:	$\mu = 32{,}24$ cm^{-1} (Mo K_α)
Zahl der symmetrieunabhängigen Reflexe:	$N = 626$
Zahl der variablen Parameter:	$NP = 19$
Richtigkeitsquotienten:	$R = 3{,}89\%$
	$R_W = 3{,}27\%$
	$R_G = 5{,}17\%$
Interatomare Abstände:	Pd-C_1: 1,990(1) Å
	Pd-C_2: 1,995(1) Å
	C_1-N_1: 1,153(1) Å
	C_2-N_2: 1,146(2) Å
	Cu-N_1: 1,991 Å
	Cu-N_2: 2,361 Å

(In Klammern: Standardabweichung der letzten Stelle)

Tabelle 9

Atomparameter und Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren von $CuPd(CN)_6$

ATOM	X/A	Y/B	Z/C	K	U11	U22	U33	U23	U13	U12
CU	0.0000	0.0000	.5000	.0625	.0088	.0088	.0243	0.0000	0.0000	0.0000
	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	.0002	.0002	.0004	0.0000	0.0000	0.0000
PD	0.0000	0.0000	0.0000	.0625	.0083	.0083	.0131	0.0000	0.0000	0.0000
	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	.0001	.0001	.0002	0.0000	0.0000	0.0000
C1	.1938	.1938	0.0000	.2500	.0143	.0143	.0242	0.0000	0.0000	-.0028
	.0004	.0004	0.0000	0.0000	.0006	.0008	.0015	0.0000	0.0000	.0010
C2	0.0000	0.0000	.1813	.1250	.0236	.0236	.0181	0.0000	0.0000	0.0000
	0.0000	0.0000	.0006	0.0000	.0015	.0015	.0021	0.0000	0.0000	0.0000
N1	.3061	.3061	0.0000	.2500	.0164	.0164	.0323	0.0000	0.0000	-.0053
	.0003	.0003	0.0000	0.0000	.0008	.0006	.0017	0.0000	0.0000	.0010
N2	0.0000	0.0000	.2855	.1250	.0427	.0427	.0164	0.0000	0.0000	0.0000
	0.0000	0.0000	.0006	0.0000	.0023	.0023	.0021	0.0000	0.0000	0.0000

C.2.3.2. $CuPt(CN)_6$

Die Struktur von $CuPt(CN)_6$ wurde von Herrn Kämper bestimmt (6). Sie entspricht genau der von $CuPd(CN)_6$. Die Tabellen 10 und 11 geben die Kristalldaten und Atomparameter dieser Verbindung wieder.

Tabelle 10

Kristalldaten von $CuPt(CN)_6$

Molekulargewicht:	414,741
Kristallform:	Platten
Raumgruppe:	F4/ mmm
Auslöschungsgesetze:	hkl: h + k, k + l, (l + h) = 2n
Gitterkonstanten:	a = b = 10,297 Å, c = 11,033 Å
Elementarzellenvolumen:	V_{EZ} = 1169,81 $Å^3$
Formeleinheiten pro Elementarzelle:	Z = 4
Linearer Schwächungs-Koeffizient:	μ = 138,50 cm^{-1} (Mo - K_α)
Zahl der symmetrieunabhängigen Reflexe:	N = 600
Zahl der variablen Parameter:	NP = 19
Richtigkeitsquotienten:	R = 3,89%
	R_W = 3,64%
	R_G = 4,69%
Interatomare Abstände:	Pt-C_1: 2,019(8) Å
	Pt-C_2: 2,018(13) Å
	C_1-N_1: 1,136(10) Å
	C_2-N_2: 1,131 Å
	Cu-N_1: 1,993 Å
	Cu-N_2: 2,367 Å

(In Klammern: Standardabweichung der letzten Stelle)

Tabelle 11

Atomparameter und Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren von $CuPt(CN)_6$

ATOM	X/A	Y/B	Z/C	K	U11	U22	U33	U23	U13	U12
CU	.5000	.5000	.5000	.0625	.0108	.0108	.0232	0.0000	0.0000	0.0000
	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	.0004	.0004	.0010	0.0000	0.0000	0.0000
PT	0.0000	0.0000	0.0000	.0625	.0090	.0090	.0122	0.0000	0.0000	0.0000
	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	.0001	.0001	.0002	0.0000	0.0000	0.0000
C1	.1961	0.0000	0.0000	.2500	.0087	.0249	.0375	0.0000	0.0000	0.0000
	.0008	0.0000	0.0000	0.0000	.0026	.0056	.0051	0.0000	0.0000	0.0000
C2	0.0000	0.0000	.1829	.1250	.0332	.0332	.0113	0.0000	0.0000	0.0000
	0.0000	0.0000	.0012	0.0000	.0038	.0038	.0046	0.0000	0.0000	0.0000
N1	.3064	0.0000	0.0000	.2500	.0101	.0287	.0422	0.0000	0.0000	0.0000
	.0007	0.0000	0.0000	0.0000	.0025	.0037	.0051	0.0000	0.0000	0.0000
N2	0.0000	0.0000	.2854	.1250	.0614	.0614	.0123	0.0000	0.0000	0.0000
	0.0000	0.0000	.0013	0.0000	.0067	.0067	.0050	0.0000	0.0000	0.0000

C.2.4. $CrPt(CN)_6$

Von $CrPt(CN)_6$ berichten die Autoren Siebert und Weise (18), daß sie einen feinkristallinen Niederschlag von maigrünen, flachen, quadratischen Prismen erhielten, der nur im Dunkeln unter N_2 bei -196^oC haltbar ist. Trotzdem wurden auch hiervon Kristalle gezüchtet, um zu sehen, welche Wachstumsformen sie aufweisen und ob sie womöglich als größere Kristalle stabiler sind.

Die Kristalle wurden mit Hilfe von Gel-Kristallisation gezüchtet. Dieses Verfahren wird in Abschnitt G genau behandelt. Die Konzentration betrug insgesamt 0,08 m. Als Anion wurde Sulfat verwendet. Wegen der leichten Oxidierbarkeit des Cr^{2+} wurde unter striktem Sauerstoffausschluß gearbeitet. Das mit einem Gummistopfen verschlossene Reagenzglas mit Gel und Lösung wurde in einem Gefäß, das innen noch etwas $CrSO_4$-Lösung enthielt, unter N_2 aufbewahrt. Die $CrSO_4$-Lösung im äußeren Gefäß sollte dazu dienen, eventuell von außen eingetretenen Sauerstoff abzufangen. Trotzdem färbte sich die Lösung im Reagenzglas bereits nach 3 Tagen grün. Da die äußere Lösung ihre blaue Färbung beibehielt, kann kein Sauerstoff von außen eingedrungen sein. Möglicherweise handelt es sich um eine Reaktion zwischen Pt^{4+} und Cr^{2+}.

Im oberen Teil des Reagenzglases hatten sich dunkelgrüne, bis ca. 5 mm große Kristalle gebildet. Diese waren genau wie bei der Kupferverbindung sternartig zu Viellingen verwachsen. Weiter unten bildeten sich rosa Kügelchen, bei denen es sich vermutlich um eine Verbindung des Cr^{3+} mit $Pt(CN)_6^{2-}$ handelt. Diese Kristalle wurden allerdings nicht weiter untersucht. Nach 4 Tagen wurden die $CrPt(CN)_6$-Kristalle unter Stickstoff isoliert und unter N_2 im Dunklen aufbewahrt.

Ein Teil der Kristalle wurde zum Test seiner STabilität an der Luft getrocknet. Nach 2 Tagen waren sie bereits olivgrün und die Färbung nach braun nahm weiter zu. Die Reaktion läuft durch den ganzen Kristall, denn ein Kristall, der in der Mitte durchgeschnitten wurde, war bis ins Innere braun. Die im Dunklen unter N_2 bei Raumtemperatur aufbewahrten Kristalle zeigten auch nach 3 Jahren

noch keine Änderung der Farbe. Möglicherweise ist diese Stabilität auf die Verwendung äußerst reiner Chemikalien zurückzuführen. So wurde beispielsweise zur Herstellung der $CrSO_4$-Lösung 99,9999%iges Chrom verwendet und auch das $K_2Pt(CN)_6$ war durch mehrmaliges Umkristallisieren sehr rein. Da die Kristalle jedoch an der Luft und im Licht nicht beständig sind und das Herausschneiden eines Einkristalls doch einige Zeit beansprucht, wurden von den Kristallen nur Guinier-Aufnahmen angefertigt. Hieraus ergaben sich die Achsen (Indizierung siehe Anhang):

$$a = b = 10{,}4767\ \text{Å} \text{ und } c = 11{,}0818\ \text{Å}$$

für eine Aufstellung in der tetragonalen Raumgruppe F4/mmm.

Beim Versuch der Darstellung von $CrPd(CN)_6$ trat wie erwartet sofort eine Redoxreaktion zwischen Cr^{2+} und Pd^{4+} auf.

C.2.5. Diskussion

C.2.5.1. Jahn-Teller-Effekt bei Cu^{2+} und Cr^{2+}

Wie oben beschrieben, wiesen $CuPd(CN)_6$, $CuPt(CN)_6$ und $CrPt(CN)_6$ tetragonale Elementarzellen auf. Nimmt man den geometrischen Mittelwert der drei Achsen von $CuPd(CN)_6$, so liegt er mit 10,509 Å im Bereich von $ZnPd(CN)_6$ (a = 10,552 Å). Bei $CuPd(CN)_6$ sind im Vergleich dazu zwei Achsen gestaucht und eine gedehnt. Man kann sich also die tetragonale Elementarzelle einfach als die in eine Richtung gedehnte und in zwei Richtungen gestauchte kubische Elementarzelle vorstellen.

Da für die Cu-Verbindungen Einkristallstrukturanalysen mit Richtigkeitsquotienten von 3 - 4% vorliegen, steht diese Struktur zweifelsfrei fest. Von $CrPt(CN)_6$ liegen zwar keine Einkristalluntersuchungen vor; da jedoch der Kristallhabitus und die Pulveraufnahmen völlig gleich aussahen, wurde eine isotype Struktur angenommen. Ein solcher Schluß ist wegen der großen Linienvielfalt wohl zulässig, obwohl bei Pulveraufnahmen Vorsicht walten muß, da diese nur bedingt Auskunft über eine Struktur geben. So sieht beispielsweise eine Pulveraufnahme von $ZnFe(CN)_5NO.2H_2O$ wie die von $CdPt(CN)_6$ aus, was der Raumgruppe Fm3m entsprechen würde. In der Tat findet sich auch in der Literatur eine Stelle, die

$ZnFe(CN)_5NO.2H_2O$ als kubisch flächenzentriert mit der Achse 10,35 Å angibt (19). Eine Weißenberg-Aufnahme zeigt jedoch sofort, daß hier eine andere Struktur vorliegt. Hierzu muß man allerdings sagen, daß man bei Ersatz einer CN-Gruppe durch NO von vorn herein nicht mehr dieselbe hochsymmetrische Struktur erwarten kann. Ein weiteres Beispiel für einen möglichen Irrtum ist $HoFe(CN)_6.4H_2O$, dessen Pulveraufnahme wie die von $LaFe(CN)_6.5H_2O$ (9) und $LaKFe(CN)_6.4H_2O$ (6) aussieht, die in der Raumgruppe $P6_3/m$ kristallisieren (siehe Abschnitt C.1.1.1.). Eine Einkristallstrukturanalyse zeigt jedoch, daß $HoFe(CN)_6.4H_2O$ orthorhombisch in der Raumgruppe Cmcm kristallisiert. Auch das älteste Modell der Berliner-Blau-Struktur wurde aus Pulveraufnahmen abgeleitet und erwies sich später als falsch, da man hier zwar die Achsen, nicht jedoch die genauen Lagen der Atome bestimmen kann.

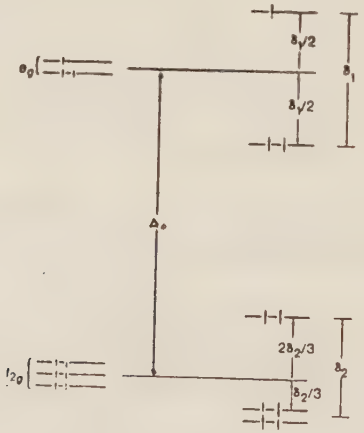
Der Grund für die tetragonale Elementarzelle der Cu- und Cr-Verbindungen ist im Jahn-Teller-Effekt bei den d^4- und d^9-Ionen zu suchen.

Bei den untersuchten Hexacyanopalladaten und -platinaten der Übergangsmetalle handelt es sich um Komplexe, in denen das zweiwertige Metallion in oktaedrischer Umgebung vorliegt. Magnetische Messungen (siehe Kap. D.8.3.) haben gezeigt, daß es oktaedrische Hoch-Spin-Komplexe sind. Durch die Liganden werden die im freien Ion energetisch entarteten d-Orbitale aufgespalten. Die d_{xy}, d_{yz} und d_{xz}-Orbitale, bei denen die negative Ladung der e^- in dem von der Metall-Ligand-Bindungsachse entfernten Bereich des Raumes konzentriert ist, werden energetisch abgesenkt (t_{2g}-Orbitale), $d_{x^2-y^2}$ und d_{z^2}, deren Ladung sich auf den Metallbindungsachsen konzentriert, werden energetisch angehoben (e_g-Orbitale). Das Jahn-Teller-Theorem besagt nun, daß jedes nicht lineare Molekülsystem in einem entarteten energetischen Zustand instabil ist und sich auf irgendeine Weise zu verzerren sucht, die seine Symmetrie erniedrigt und den entarteten Zustand aufspaltet. Bei dem d^4-Ion Cr^{2+} sind die entarteten e_g-Orbitale, da es eine Hoch-spin-Verbindung ist, nur von einem e^- besetzt. Deshalb tritt eine Verzerrung des Oktaeders auf, die diese Entartung aufhebt. Abb.6 (20)

zeigt die schematische Wiedergabe der durch Verlängerung einer Oktaederachse verursachten Aufspaltungen. Für Cu^{2+}, bei dem ein e_g-Orbital doppelt, eines einfach besetzt ist, ist derselbe Effekt zu erwarten.

Abbildung 6

Schematische Wiedergabe der durch Verlängerung einer Oktaederachse verursachten Aufspaltungen (aus (20))



Bei den Kupferverbindungen wurde eine Verzerrung auch wirklich nur am CuN_6-Oktaeder gefunden. (Siehe Tabelle 8 u. 10 im Abschnitt C.2.3.1.2.) Der PdC- bzw. PtC-Oktaeder bleibt im Rahmen der Fehlergrenzen unverändert. Allein die tetragonale Umgebung des Cu bewirkt die tetragonale Verzerrung der gesamten Verbindung. Der Unterschied in den CuN-Bindungslängen beträgt 0,374 Å bei der Pt- und 0,372 Å bei der Pd-Verbindung. Die Verzerrung ist also beachtlich. Der Unterschied der Abstände beträgt etwa 18% vom Mittelwert der Abstände. Errechnet man für $CrPt(CN)_6$ die Me-N-Abstände aus den gefundenen Guinier-Achsen und den Mittelwerten für Pt-C-N aus den Einkristalldaten der anderen Platinate, so kommt man mit Pt-C-N = 3,155 Å zu 2,083 Å bzw. 2,386 Å für Cr-N. Der

durch die Jahn-Teller-Verzerrung verursachte Unterschied liegt also auch hier mit 0,303 Å in einem ähnlichen Bereich. Nimmt man die geometrischen Mittelwerte der Achsen der tetragonalen Verbindungen, da die Verzerrungen von einem Oktaeder, der 3 gleiche Achsen besitzt, ausgehen, so passen sie gut in die Reihe der Achsen der kubischen Verbindungen, wie in Abschnitt C.2.5.3. näher ausgeführt wird.

Weil der M-N-Abstand jedoch nur einen geringen Bruchteil der Gesamtachse ausmacht, sind die Unterschiede in den Achsen mit z.B. 10,270 Å gegenüber 11,003 Å bei $CuPd(CN)_6$ mit 6,98% relativ gering. Die chemische Umgebung ist entlang allen Achsen gleich. Das ist vermutlich der Grund für das sternartige Wachstum in Viellingen der Kristalle; denn bei den Kristallen ist es offenbar möglich, daß eine aa-Fläche auf eine ac-Fläche aufwächst, was dann zu Verspannungen führt, die man unter einem Polarisationsmikroskop sehen kann. Hiermit ist der Grundstein für ein sternartiges Wachstum gelegt. Beseitigt man die Aufwachsungen, sind auch die Spannungen nicht mehr vorhanden. Innerhalb eines Einkristalls ordnen sich die verlängerten d_z2-Orbitale des Jahn-Teller verzerrten Cu^{2+} streng entlang der c-Achse an. Der Unterschied zur a-Achse ist aber nur in der in der Elektronenkonfiguration zu suchen. Sonst ist die Umgebung völlig gleichwertig. Eine einfache Änderung in der e^--Konfiguration müßte also zu einer Umwandlung führen. Möglicherweise läßt sich die c-Achse durch äußeren Druck in eine a-Achse verwandeln, wobei dann die c-Achse in die druckfreie Richtung springt, was nicht versucht wurde. Abb. 7 zeigt einige $CuPt(CN)_6$-Viellinge, aus denen schaufelartig ein Einkristall hervorsteht.

Abbildung 7

$CuPt(CN)_6$ - Kristalle

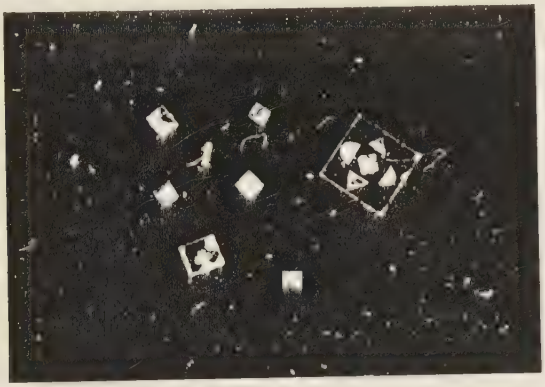
C.2.5.2. Probleme bei $HgPd(CN)_6$ und $HgPt(CN)_6$

Die Quecksilberverbindungen zeigen eine andere Art von Schwierigkeiten. Kristalle mit glatten Flächen sind hier äußerst selten. Die Kristalle fallen normalerweise mit ausgefressenen Flächen an. Kristalle mit glatten Flächen in großen Exemplaren lassen sich nur durch starke Verdünnung und Zusammendiffundieren der Ionen durch ein Puffergel (siehe Abschnitt G.1.1.3.) erhalten. Hierzu wurden an ein waagerechtes Rohr, in dem sich ein Puffergel befand, an beiden Seiten je ein Kölbchen angeschlossen, das die $Na_2Pt(CN)_6$- bzw. $Hg(ClO_4)_2$-Lösung, beide angesäuert, enthielt. Auf diese Weise konnten einige einwandfreie Kristalle, von denen einer sogar eine Größe von 1,3x1xO,9 mm Kantenlänge erreichte, hergestellt werden. Die meisten Kristalle hatten zwar außen glatte Flächen, im Innern der Kristalle befanden sich jedoch Löcher (siehe Abb.8). Offensichtlich waren auch hier zu Beginn des Wachstums, als die Ionenkonzentration noch relativ hoch war, die ausgehöhlten Flächen entstanden. Bei abnehmender Ionenkonzentration werden die Fehler teilweise ausgeheilt und die Flächen vom Rand her aufgefüllt. Es gelingt jedoch meist nicht mehr genug Ionen, ins Innere der Flächen vorzudringen. Sie werden gleich außen angebaut, so daß die Flächen außen geschlossen sind, bevor die Innenräume ausgeheilt sind. Deshalb bleiben innen Löcher zurück. In diesem Zusammenhang scheint es von Bedeutung nochmals darauf hinzuweisen, daß $HgPd(CN)_6$ und $HgPt(CN)_6$ erstaunlicherweise ebenso wie die Zink- und die Cadmium-Verbindungen in der Raumgruppe Fm3m kristallisieren, wobei das Hg^{2+} von einem unverzerrten Oktaeder von 6 N umgeben ist. Die Richtigkeitsquotienten für diese Strukturen betrugen ca 5%. Normalerweise hat das Quecksilberion nie eine regulär oktaedrische Umgebung, sondern ist immer verzerrt. Hg^{2+} weist zwar die Koordinationszahlen 2,4,6 und sogar 8 (in HgF_2) auf, charakteristische Koordinationszahlen sind jedoch 2 und 4, woraus eine lineare oder tetraedrische Umgebung resultiert, während bei der Koordinationszahl 6 der Oktaeder immer verzerrt ist. In $HgPd(CN)_6$ und $HgPt(CN)_6$ liegt aber ein Gerüst vor, das eine regulär oktaedrische Umgebung erzwingt. Möglicherweise ist diese ungewöhnliche Umgebung ein Grund für das fehlerhafte Wachstum der Kristalle. Eventuell bildet das Hg^{2+} beim Entstehen des Komplexes zunächst auch tetraedrische oder lineare Strukturen aus,

die dann teilweise beim Wachstum nicht mehr ausgeheilt werden können. In wäßrigen $Hg(NO_3)_2$-Lösungen liegen die Spezies $Hg(NO_3)_2$, $Hg(NO_3)^+$ und Hg^{2+} vor. Wird z.B. $Hg(NO_3)^+$ angelagert und dissoziiert das NO_3^- nicht schnell genug ab, kann der Kristall hier nicht weiterwachsen und es entsteht ein Fehler. Eventuell ist die Fehlerbildung auch auf teilweise Hydrolyse zurückzuführen.

Abbildung 8

$HgPt(CN)_6$-Kristalle



C.2.5.3. Zum Wassergehalt bei den Fe-, Co- und Ni-Verbindungen

Wie man aus Tabelle 2 sieht, weisen die Fe-, Co- und Ni-Verbindungen analytisch Wasser auf.
Je feinkörniger die Pulver ausfielen, desto größer war der Wassergehalt. Ein Teil des Wassergehalts ist möglicherweise durch Adsorption an den extrem feinen Pulvern zu erklären. Außerdem wird möglicherweise durch die extreme Schwerlöslichkeit Wasser mit gefällt, das in Fehlstellen des Gitters eingebaut wird. Röntgenographisch ließ sich das Wasser bei den Eisenverbindungen, bei denen analytisch aus Pulvern ein Gehalt von 0,5 - 1 H_2O gefunden wurde, nur bei $FePt(CN)_6$ in der Differenzfouriersynthese in ganz geringem Maß finden. Da die Strukturen jedoch mit R-Werten von 3,82% ($FePd(CN)_6$) bzw. 1,54% ($FePt(CN)_6$) bestimmt wurden, steht die Struktur hier außer Zweifel. Es besteht jedoch die Möglichkeit, daß die gefällten Pulver, aus denen die Analysen erstellt worden waren,

infolge von Fehlstellen, in denen Wasser eingebaut wurde, diesen hohen Wassergehalt zu Unrecht vortäuschten und sich in den verwendeten Einkristallen weniger Wasser befindet. Von den Co- und Ni-Verbindungen existiert jedoch keine Einkristallstrukturanalyse. Hier besteht die Möglichkeit, daß die Metalle das Wasser so gut koordinieren, daß es teilweise nicht gegen die NC-Gruppen ausgetauscht wird und Struktureinheiten entsprechend $Mn_2[Co(CN)_6]_3 \cdot 12\ H_2O$ vorliegen. (Siehe Abschnitt C.1.1.2.4.). Aus Gründen der Stöchiometrie müßte hier allerdings in demselben Maß, wie ein $Pd(CN)_6^{2-}$ bzw. $Pt(CN)_6^{2-}$-Oktaeder fehlt, auch ein Co- oder Ni-Atom abwesend sein. Diese Frage läßt sich jedoch erst klären, wenn auch von den Co- und Ni-Verbindungen Einkristalle vorliegen.

C.2.5.4. Gitterkonstanten und Metallradien

Tabelle 12 gibt noch einmal eine Zusammenstellung der Gitterkonstanten und interatomaren Abstände der Hexacyanopalladate und -platinate der zweiwertigen Übergangsmetalle, sowie die Gitterkonstanten von $MgPt(CN)_6$ und $CuPt(CN)_6$, die aus erhitzten Pulvern stammen. Abb. 9 zeigt den Gang der Gitterkonstanten. Für $CuPd(CN)_6$, $CuPt(CN)_6$ und $CrPt(CN)_6$ wurde der geometrische Mittelwert aus den 3 Achsen gebildet, um so die kubische Achse zu erhalten, die das Ion ohne die Jahn-Teller-Verzerrung besitzen würde.

Tabelle 12

Gitterkonstanten und interatomare Abstände

Verbindung	Achse a [Å] (Mittelwert)	interatomarer Abstand [Å] Pd(Pt)-C	C-N	M-N
$MgPt(CN)_6$	10,613			
$CaPt(CN)_6$	11,160			
$CrPt(CN)_6$	a=10,477 c=11,082 (10,675)			
$MnPt(CN)_6$	10,754	2,005	1,152	2,220
$FePt(CN)_6 \cdot 1H_2O$	10,612	1,999	1,160	2,147
$CoPt(CN)_6 \cdot 1,5H_2O$	10,532			
$NiPt(CN)_6 \cdot 2H_2O$	10,459			
$CuPt(CN)_6$	a=10,297 c=11,033 (10,537)	2,019 2,018	1,136 1,131	1,993 2,367
$ZnPt(CN)_6$	10,574	1,993	1,165	2,129
$CdPt(CN)_6$	10,937	2,004	1,145	2,320
$HgPt(CN)_6$	11,003	1,970	1,176	2,356
$MnPd(CN)_6$	10,722	1,993	1,143	2,225
$FePd(CN)_6 \cdot 0,5H_2O$	10,581	2,004	1,140	2,147
$CoPd(CN)_6 \cdot 1H_2O$	10,499			
$NiPd(CN)_6 \cdot 1,5H_2O$	10,406			
$CuPd(CN)_6$	a=10,270 c=11,003 (10,509)	1,994 2,000	1,155 1,149	1,995 2,367
$ZnPd(CN)_6$	10,552	1,998	1,147	2,131
$CdPd(CN)_6$	10,910	1,985	1,156	2,314
$HgPd(CN)_6$	10,984	1,982	1,154	2,356

Abbildung 9

Achsen der Verbindungen $MPd(CN)_6$ und $MPt(CN)_6$

o Pd
× Pt

Wie man aus Tabelle 12 sieht, ist der Gang der Gitterkonstanten allein durch die Me-N-Bindungslängen bestimmt. Die PdC- bzw. PtC- und C-N-Bindungslängen sind vom Metall M unabhängig. Der Unterschied in den Gitterkonstanten zwischen den jeweiligen Pd- und Pt-Verbindungen beträgt im Mittel 0,03 Å. Sie fallen lediglich bei den Ni-Verbindungen mit einer Differenz von 0,05 Å aus der Reihe. Ob dieser Wert real ist, ist jedoch sehr zweifelhaft, da die Aufnahmen infolge der Feinkristallinität der Probe sehr diffus waren. Deshalb ließen sich nur relativ wenige Reflexe für die Achsenbestimmung verwenden und diese waren zusätzlich mit einem großen Fehler behaftet. Die PtC-Bindungen sind im Durchschnitt 0,01 Å länger als die Pd-C-Bindungen. Die Kovalenzradien der vierwertigen Metalle in oktaedrischer Umgebung unterscheiden sich zwar mit je 1,31 Å bei Pd und Pt nicht, der bei den Hexacyanopalladaten und Hexacyanoplatinaten gefundene Unterschied von 0,01 Å dürfte jedoch hier noch im Bereich der Fehlergrenzen liegen. Denselben Unterschied von 0,01 Å findet man bei den Pd-Cl bzw. Pt-Cl-Bindungslängen in den Hexachlorokomplexen des Pd und Pt. Eine Addition der Kovalenzradien (C sp-hybridisiert) führt zu 2,01 Å, was mit den gefundenen Mittelwerten von 1,992 Å für Pd-C und 1,999 Å für Pt-C in guter Übereinstimmung ist. Die $Pd(CN)_6^{2-}$- bzw. $Pt(CN)_6^{2-}$-Einheiten weisen also eine zum größten Teil kovalente Bindung auf. Aussagen über einen eventuellen Doppelbindungsanteil kann man aus diesen Werten jedoch nicht machen, da die Verkürzung zu gering ist, um nicht aus Fehlern der Metallradien vorgetäuscht zu werden.

Die C-N-Bindungen sind im Durchschnitt ebenfalls bei der Pt-Verbindung etwas länger. Das größere und etwas stärker elektropositive Pt kann wohl seine Orbitale besser für eine Überlappung mit den Orbitalen der CN-Gruppe zur Verfügung stellen.
Man kann annehmen, daß auch bei den Co-, Ni- und Cr-Verbindungen die Gitterkonstanten durch die M-N-Abstände bestimmt werden. Deshalb wurden Co-N-, Ni-N- und Cr-N-Bindungslängen aus den Achsen und mittleren Pd-C-N- bzw. Pt-C-N-Bindungslängen ermittelt. Man macht hiermit keinen großen Fehler, da diese Abstände bei allen aus Einkristallstrukturanalysen bestimmten Werten nur um 0,009 Å (Pd) bzw. 0,013 Å (Pt) schwankten. Abb. 10 zeigt eine Kurve der M-N-Abstände.

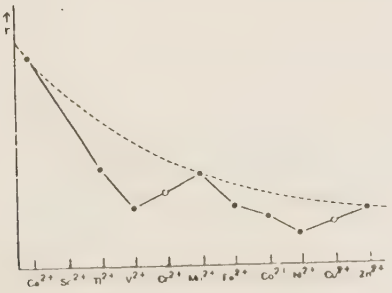
Abbildung 10

Berechnete und experimentelle M-N-Abstände
Als Ionenradien wurden die Werte von Ahrens (1952) verwendet.

Auch hier wurden für die Cu-N- und Cr-N-Bindungslängen die geometrischen Mittelwerte aus den 3 Abständen gebildet. Der Verlauf der Bindungslängen entspricht genau dem Verlauf der oktaedrischen Radien der 2-wertigen Ionen (siehe Abb. 11(20)). Die gestrichelte Kurve gibt die für eine kugelsymmetrische Verteilung der d-e^--Dichte im freien Ion erwarteten Radien wieder. Die stetige Kontraktion der Ionenradien erfolgt, weil ein d-e^- ein anderes gegen die Kernladung nur unvollständig abschirmt. Bei nicht kugelsymmetrischer Verteilung jedoch liegen die Radienwerte unter der Kurve. Der Grund besteht darin, daß, wie in Abschnitt C.2.6.1. beschrieben, die d-Orbitale in oktaedrischer Umgebung aufgespalten werden und von Ti^{2+} bis V^{2+} und ebenso von Fe^{2+} bis Ni^{2+} e^- in die t_{2g}-Orbitale gefüllt werden. Da hier ihre negative Ladung in den von den Metall-Ligand-Bindungsachsen entfernten Bereichen des Raumes konzentriert ist, rufen sie eine anomal geringe Abschirmung zwischen den positiven Metallionen und den negativen Liganden hervor und diese werden stärker angezogen, als es bei kugelsymmetrischer Verteilung der e^- der Fall wäre. Bei Cr^{2+} und Cu^{2+} jedoch werden e^- in die e_g-Orbitale eingebaut. Diese sind zwischen Metall und Ligand konzentriert und bewirken deshalb eine stärkere Abschirmung als es bei kugelsymmetrischer Verteilung der Fall wäre; deshalb steigen die Ionenradien sogar wieder an, um bei Mn^{2+} und Zn^{2+} den Wert für kugelsymmetrische Verteilung zu erreichen.

Abbildung 11

Relative Ionenradien der zweiwertigen Ionen der 3d-Elemente (aus (20))



Die M-N-Abstände entsprechen jedoch nicht nur in ihrem Verlauf den Radien der zweiwertigen Ionen; auch die Zahlenwerte stimmen recht gut überein. Man kann also annehmen, daß es sich bei der M-N-Bindung um eine zum großen Teil ionische Bindung handelt. Nimmt man nämlich $K_2Pd(CN)_6$ (7) als Standard für eine ionische Verbindung an, in der das Kaliumion eine annähernd oktaedrische Umgebung aufweist, so kann man aus dem K-N-Abstand von 2,851 Å und dem Ionenradius des K^+ von 1,33 Å den Radius, den der Stickstoff in dieser ionischen Verbindung beansprucht zu 1,52 Å berechnen. Zieht man diesen von den gefundenen M-N-Abständen ab, so erhält man die "Metallradien" der zweiwertigen Metalle in den Hexacyanopalladaten und -platinaten, die in Tab. 13 zusammengefaßt sind. Ein Vergleich mit den Ionenradien der zweiwertigen Metallionen zeigt, daß diese 0,1 - 0,15 Å größer sind (siehe Tab. 13). Errechnet man den M-N-Abstand aus den Kovalenzradien der zweiwertigen Metalle in oktaedrischer Umgebung und dem Stickstoffeinfachbindungsradius von 0,70 Å, so sind die Absolutwerte zwar im Mittel genauso gut, der Gang der Bindungslängen wird jedoch völlig falsch wiedergegeben. Abbildung 10, die neben den gefundenen M-N-Abständen die auf oben beschriebene Art berechneten M-N-Abstände darstellt, zeigt das deutlich. Die oben erwähnte Differenz zwischen den "Metallradien" in den Hexacyanopalladaten und -platinaten und den Ionenradien ist möglicherweise mit dem kovalenten Anteil der Bindung in Beziehung zu setzen, der beim Cu am ausgeprägtesten ist. Die Hauptgruppenelemente Mg und Ca würden dann verständlicherweise mit 0,03 bzw. 0,09 Å Differenz den geringsten kovalenten Anteil aufweisen.

Tabelle 13

"Metallradien" in den Hexacyanopalladaten und -platinaten

Metall	normaler Ionenradius [Å]	Palladat [Å]	Platinat [Å]	Differenz Ionenradius-Metallradius
Mg	0,66		0,63	0,03
Ca	0,99		0,90	0,09
Cr	0,84		0,65	0,19
Mn	0,80	0,70	0,70	0,10
Fe	0,74	0,63	0,63	0,11
Co	0,72	0,59	0,58	0,14(0,13)
Ni	0,69	0,54	0,55	0,14(0,15)
Cu	0,72	0,57	0,57	0,15
Zn	0,74	0,61	0,60	0,14(0,13)
Cd	0,97	0,79	0,79	0,18
Hg	1,10	0,84	0,83	0,27(0,26)

Als Ionenradien wurden die Werte von Ahrens (1952) verwendet.

C.2.5.5. Leere Gitter mit großen Hohlräumen

Die Röntgenstrukturanalysen der Hexacyanopalladate und -platinate der Übergangsmetalle zeigen, daß diese eine Struktur besitzen, bei der die Metallatome durch CN-Gruppen räumlich vernetzt sind. Die entstehende kubisch flächenzentrierte Struktur ist vierfach primitiv und hat 8 Unterwürfel pro Elementarzelle mit je einem Hohlraum in der Mitte, so daß sie je Formeleinheit $MM'(CN)_6$ zwei Hohlräume enthält.

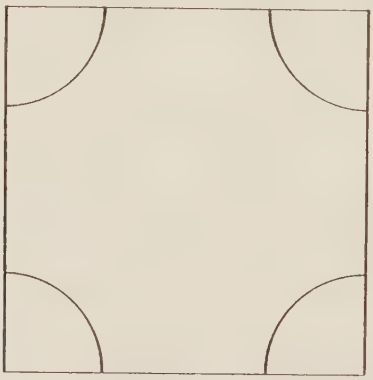
Es stellt sich nun die Frage, wieviel leerer Hohlraum in den Strukturen enthalten ist.

Das Gesamthohlraumvolumen läßt sich aus der Größe der Unterwürfel abschätzen, wenn man vom Unterwürfelvolumen die CN-Stangen, die die Begrenzung bilden, abzieht. Schätzt man deren Durchmesser aus der Struktur des festen HCN (21) zu 3 Å ab, so kommt man zu den in Tabelle 14 aufgeführten Gesamthohlraumvolumina für die einzelnen Verbindungen. Dieser Hohlraum besitzt jedoch eine sehr unregelmäßige

Form. Es ist deshalb sinnvoll, auch den Hohlraum für eine Kugel auszurechnen. Hier ist der begrenzende Faktor die Flächendiagonale, die wiederum durch die Cyanidstangen von 3 Å Durchmesser verkürzt wird. Abb. 12 zeigt zur Verdeutlichung einen Schnitt parallel zur ab-Ebene durch die Mitte eines Unterwürfels. Der größtmögliche Durchmesser für eine Kugel darf also $(a/2)\sqrt{2} - 3\text{Å}$ betragen. Diese Werte sind ebenfalls in Tab. 14 aufgeführt.

Abbildung 12

Schnitt parallel zur ab-Ebene durch die Mitte eines Unterwürfels in $CdPt(CN)_6$



Wie man aus Tabelle 14 sieht, sind die Hohlräume in den Würfeln groß und es verwundert, daß sie nicht durch Wasser, das bei der Darstellung als Lösungsmittel diente, gefüllt werden. Wasser wurde jedoch bei den meisten untersuchten Verbindungen weder analytisch noch röntgenographisch gefunden. Da von den Mn-, Zn- und Cd-Verbindungen große perfekte Würfel vorlagen, kann man die Wasserfreiheit hier zweifelsfrei feststellen. Offenbar ist es für die Wassermoleküle energetisch günstiger, sich im Wasserstoff-verbrückten Verband des Lösungsmittels aufzuhalten, als einzeln in die Hohlräume des Gitters einzutreten. Wie aber reagieren Atome oder Moleküle, die keine so starken Wasserstoffbrücken ausbilden? Es drängte sich der Gedanke auf, die Füllung dieser großen Käfige mit solchen Molekülen zu versuchen.

Tabelle 14

Hohlraumvolumina

Verbindung	Gesamthohlraumvolumen [Å^3]	Durchmesser für Kugel (Flächendiagonale-3 Å) [Å]
$MnPd(CN)_6$	99,50	4,58
$FePd(CN)_6$	94,50	4,48
$CoPd(CN)_6$	91,67	4,42
$NiPd(CN)_6$	88,49	4,36
$CuPd(CN)_6$	91,98	4,26 4,53
$ZnPd(CN)_6$	93,50	4,46
$CdPd(CN)_6$	106,42	4,71
$HgPd(CN)_6$	109,21	4,77
$MnPt(CN)_6$	100,64	4,60
$FePt(CN)_6$	95,57	4,50
$CoPt(CN)_6$	92,79	4,45
$NiPt(CN)_6$	90,30	4,40
$CuPt(CN)_6$	92,94	4,28 4,55
$ZnPt(CN)_6$	94,24	4,48
$CdPt(CN)_6$	107,44	4,73
$HgPt(CN)_6$	109,99	4,78
$MgPt(CN)_6$	95,61	4,50
$CaPt(CN)_6$	116,06	4,89

D. Einschlußverbindungen der Hexacyanopalladate und -platinate

D.1. Einleitung

Da die Hexacyanopalladate und -platinate der zweiwertigen Übergangsmetallionen kein Wasser in ihren Hohlräumen enthielten, stellte sich die Frage, welche anderen Moleküle womöglich in die Käfige hineingehen und so eine Käfigeinschlußverbindung oder Clathrat bilden würden. Der Name Clathrat für solche Verbindungen wurde 1948 von Powell vorgeschlagen (22). Er kommt vom lateinischen clathratus, das "eingeschlossen" oder "durch Gitter geschützt" bedeutet. Es handelt sich hier um einen einphasigen Festkörper, der aus 2 unterschiedlichen Komponenten besteht, dem Wirt und dem Gast. Zwischen diesen beiden werden keine chemischen Bindungen gebildet, sondern das Gastmolekül wird in Hohlräumen des Kristallgitters des Wirtes festgehalten und kann daraus nur durch Zerstören des Wirtsgitters befreit werden. Deshalb existiert auch keine feste Stöchiometrie, sondern es gibt lediglich eine Maximalzusammensetzung $nW \cdot mG$, die die Verhältnisse wiedergibt, wenn jeder Käfig des Wirtsgitters mit einem Gastmolekül gefüllt ist. n gibt die Zahl der Wirtsmoleküle pro Elementarzelle an, m die maximale Zahl von Gastmolekülen, die darin Platz finden. Alle dazwischenliegenden Stöchiometrien sind darstellbar. Für die Verbindungen $MM'(CN)_6$ resultiert $4\ MM'(CN)_6 \cdot 8G$ als Maximalzusammensetzung, da der große Würfel mit den 8 Unterwürfeln aus 4 Formeleinheiten gebildet wird. In der vorliegenden Arbeit wird der Übersicht halber die Maximalzusammensetzung auf eine Formeleinheit Wirtsmolekül bezogen, so daß sich die Grenzformel $MM'(CN)_6 \cdot 2G$ ergibt.

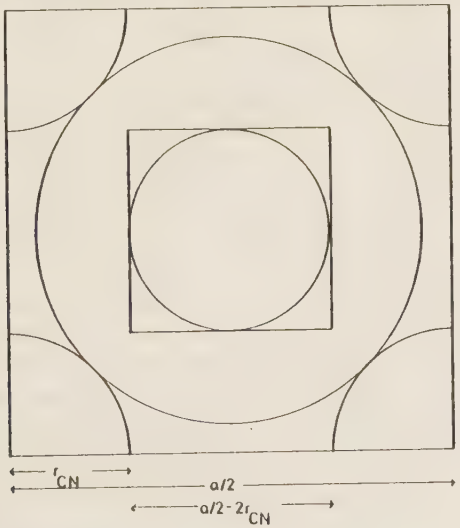
Bei den meisten Clathraten sind die leeren Wirtsgitter nicht stabil. So bildet beispielsweise das Hydrochinon, von dem zahlreiche Einschlußverbindungen bekannt sind (23), als Clathrat die sog. β - Hydrochinonstruktur. Ohne Gastmoleküle jedoch kristallisiert es in der α - Hydrochinonstruktur, die eine größere Dichte aufweist. Die in dieser Arbeit behandelten Hexacyanopalladate und -platinate dagegen zeichnen sich durch die Existenz der freien, ungefüllten Käfigstruktur aus.

D.2. Moleküle geeigneter Größe

Da die Kristallstruktur nicht leicht deformiert werden kann, nimmt ein Käfig nur Moleküle auf, die innerhalb einer bestimmten Größe liegen. Die untere Größe wird durch die Fenster der Käfige gegeben, durch die die Moleküle wieder entweichen können. Abbildung 12a zeigt eine Projektion auf die (100)-Ebene eines Unterwürfels von $CdPt(CN)_6$, in dem zur Verdeutlichung die kleinstmögliche Kugel und die größtmögliche Kugel (siehe Abschnitt C.2.5.5.) eingezeichnet ist.

Abbildung 12a

Projektion auf die (100)-Ebene eines Unterwürfels von $CdPt(CN)_6$. Die Kugeln geben die Größengrenzen für einlagerungsfähige Moleküle an.



Moleküle, die eine für die Käfige der Hexacyanopalladate und -platinate geeignete Größe aufweisen (siehe Tabelle 14 in Abschnitt C.2.6.5.), sind in Tabelle 15 zusammengestellt. Als Edelgasdurchmesser wurden hierbei die im Abschnitt E.3.2. ermittelten Werte verwendet.

Tabelle 15

Moleküldurchmesser

Atom bzw. Molekül	Durchmesser [Å]	Atom bzw. Molekül	Durchmesser [Å]
He	2,2	H_2S	4,5
Ne	2,4	HCN	4,3
Ar	3,3		
Kr	3,6	CH_4	4,0
Xe	4,0	CH_3F	4,7
H_2	3,1	CH_2F_2	4,9
N_2	4,1	CHF_3	5,2
O_2	4,0	CF_4	5,3
		CH_3Cl	5,6
NO	4,1	CH_3OH	5,2
CO_2	5,1	CH_2O	4,5
N_2O	5,2	SF_6	5,8
H_2O	4,1		

Wegen der Wasserfreiheit der Verbindungen muß man die Käfige als hydrophob und somit geeignet für die Einbau hydrophober Moleküle aus dem wäßrigen Reaktionsmedium ansehen. Deshalb schienen von obigen Molekülen Kr und Xe als schwere Edelgase, die auch röntgenographisch sofort zu sehen sein sollten, für einen ersten Versuch am geeignetsten (24). Hiervon wurde zunächst Kr verwendet, da dieses bedeutend preiswerter ist. Tatsächlich zeigte eine Drehkristallaufnahme sofort veränderte Reflexintensitäten. Xe und Ar ließen sich ebenfalls einlagern. Die leichteren Edelgase Ne und He erwiesen sich ebenso wie H_2 als zu klein. Sie entwichen wieder durch die Fenster, wie im Abschnitt Molekülsiebe ausführlich behandelt wird. Ebenso ließen sich einbauen: N_2, O_2, CO, NO, H_2S, die Reihe CH_4, CH_3F, CH_2F_2, CHF_3. CO_2 und N_2O ergaben total gesprungene Kristalle; CF_4, CH_3Cl, SF_6, HCN, CH_2O und CH_3OH ließen sich nicht einlagern.

D.3. Darstellung der Clathrate aus Lösungen

Die für den Einschluß benötigten Gase wurden außer CH_3F und HCN von den entsprechenden Firmen (siehe Tabelle 68 im Anhang) bezogen. Die Darstellung des CH_3F erfolgte aus p-Toluolsulfonsäuremethylester und Kaliumfluorid in Triglykol (25). Das entstandene Gas wurde durch umkondensieren in eine Bombe gereinigt. HCN wurde aus KCN und H_2SO_4 gewonnen.
Für die Darstellung der Clathrate ist es wichtig, daß die Gastkomponente in ausreichender Konzentration vorhanden ist. Wie Tabelle 16 zeigt, sind die für den Einschluß geeigneten Gase in Wasser nur im mmol-Bereich löslich.

Tabelle 16

Löslichkeit von Gasen

Gas	Löslichkeit bei 20°C in ml/lH_2O
He	8
Ne	10
Ar	33
Kr	61
Xe	120
H_2	18
N_2	15
O_2	31
CO	23
NO	46
CO_2	851
N_2O	610
H_2S	2500
CH_4	35
CH_3F	1660
CHF_3	313(25°)
CF_4	4(25°)
CH_3Cl	3400
SF_6	1(25°)

Die Darstellung der $CdPt((CN)_6$-Kristalle erfordert beispielsweise aber eine Lösung, die mindestens 0,1m an Gas ist. Deshalb ist für die Darstellung der Gasclathrate ein erhöhter Druck notwendig. Verständlich wird das auch, wenn man die Molvolumina der Löcher mit dem Molvolumen von Gas vergleicht. Für $CdPt(CN)_6$ mit der Achse 10,937 Å errechnet sich das Molvolumen der Löcher, da 8 Löcher pro Elementarzelle vorhanden sind, zu 98,49 cm^3. Der Abstand der Gasmoleküle untereinander ist bei Annahme eines idealen Gases nach $p_1V_1 = p_2V_2$ derselbe, wie wenn das Gas unter einem Druck von 227 bar stehen würde. Nun hat aber im Clathrat das Gas nicht ein weiteres Gasmolekül als nächsten Nachbarn, sondern das Wirtsgitter. Daraus ergibt sich eine noch größere Kompression des Gases. Rechnet man das Molvolumen aus dem gesamten Käfighohlraum aus, so erhält man ein Molvolumen von 64,71 cm^3, was einem Gasdruck von 346 bar entspricht. Für kugelige Gasmoleküle schließlich ergibt sich mit einem Maximaldurchmesser von 4,73 Å ein Molvolumen von 33,45 cm^3, was einem Druck von 670 bar entsprechen würde.
Es ergeben sich daher 3 verschiedene Darstellungsarten, bei denen jeweils im Autoklaven gearbeitet wurde. Die verwendeten Autoklaven waren unterschiedlich konstruiert und werden im nächsten Abschnitt ausführlich beschrieben. Der Hochdruckteil ist jedoch bei allen Versuchen gleich. Er ist in Abb. 13 dargestellt. Der Teil a war dabei so konstruiert, daß er auseinandergeschraubt werden konnte, um durch Auswechseln der Muttern eine Anpassung an die verschiedenen Gewinde der Gasflaschen zu ermöglichen. Das Ventil V_1 diente in Verbindung mit dem Manometer der genauen Druckeinstellung in der Apparatur; über das Ventil V_2 kann die Apparatur an ein Vakuum angeschlossen und überschüssiges Gas abgelassen werden.

Abbildung 13

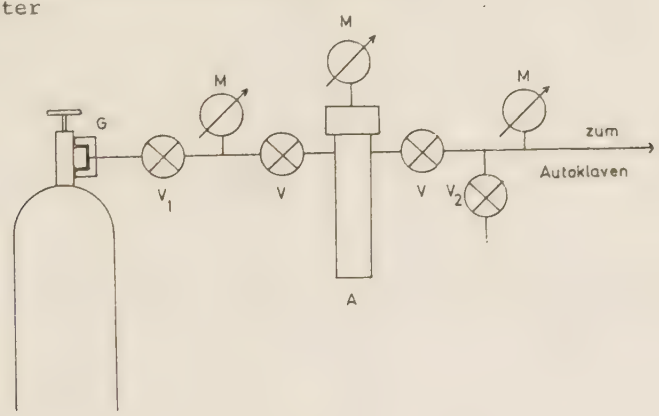
Hochdruckteil der Apparatur zur Darstellung der Clathrate unter erhöhtem Gasdruck

A = Druckerhöhungsautoklav

G = austauschbares Bombenanschlußgewinde

M = Manometer

V = Ventil



D.3.1. Kristallzucht und Pulverfällung unter erhöhtem Druck

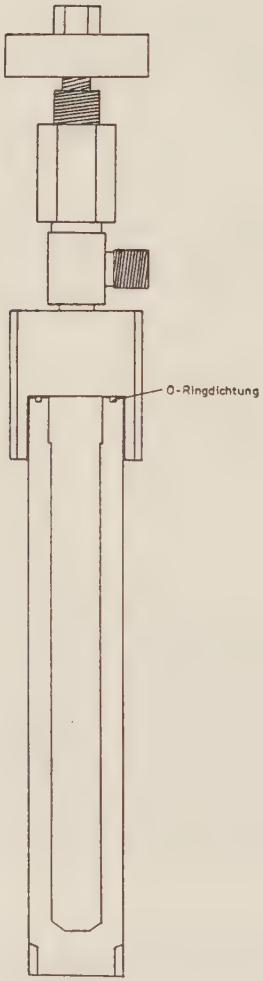
Für die Darstellung der Clathrate müssen die Gase während der Kristallisation anwesend sein. Ein nachträgliches Aufpressen ist nur bei Molekülsieben möglich. Die Darstellung erfolgt daher durch Vereinigung von 2 Lösungen unter Gasdruck, die vorher getrennt mit dem Gas unter Druck gesättigt worden sind. Hier gibt es nun zwei unterschiedliche Arten des experimentellen Vorgehens, je nachdem, ob man Pulver erhalten will oder ob man Kristalle benötigt.

D.3.1.1. Kristallzucht unter erhöhtem Druck

Für die Darstellung der Clathrate in Kristallform wurde der in Abbildung 14 gezeigte Autoklav verwendet, für dessen Dichtigkeit bei hohen Drücken die O-Ringe von entscheidender Bedeutung sind. Autoklaven mit planer Dichtung erwiesen sich trotz großem Drehdruck beim Zusammenschrauben über längere Zeit häufig als unzuverlässig.

Abbildung 14

Kristallzucht**autoklav**



Die Autoklaven mit den O-Ringen sind jedoch nach einem Zuschrauben mit der Hand auch bei hohen Drücken über lange Zeit absolut dicht, da hier von innen der Dichtungsring radial gegen die Einkerbung gedrückt wird.
Im Innern des Autoklaven befindet sich als Reaktionsgefäß ein Reagenzglas mit einem eingesetzten Gläschen und ein Deckel mit einem Loch in der Mitte. Dieser Deckel dient lediglich dazu, das Reagenzglas mit dem eingesetzten Gläschen festzuhalten, wenn der auf den Kopf gestellte Autoklav zugeschraubt wird.
Die Darstellung der Clathratkristalle erfolgt wie die der leeren Kristalle durch Gelkristallisation in einem Kieselgel. Die Festigkeit dieses Gels ermöglicht auch die einfache Apparatur, da man das Vermischen der beiden Komponenten dadurch verhindert, daß man zuerst in der auf den Kopf gestellten Apparatur arbeitet. Das Gel kann hierbei wegen seiner Festigkeit nicht aus dem Reagenzglas fließen, die Lösung ist in dem Gläschen auf dem Boden. Dreht man die gesamte Apparatur um, so fließt die Lösung aus dem offenen Gläschen auf das Gel.
Im einzelnen wurde folgendermaßen vorgegangen: Zunächst wurde das Gel, das die $Pd(CN)_6^{2-}$- bzw. $Pt(CN)_6^{2-}$-Anionen enthält, hergestellt, da dieses zum gründlichen Auspolymerisieren 24 Stunden benötigt. Eine Mischung aus 0,4m $Na_2Pd(CN)_6$, Wasser und 2,25 ml einer 2n Säure wurde mit 2m NaH_3SiO_4-Lösung unter starkem Rühren bis zu einem pH-Wert von ca. 4 neutralisiert, durch Anlegen eines Wasserstrahlvakuums gründlich entgast, um das in der alkalischen NaH_3SiO_4-Lösung immer vorhandene CO_2 zu entfernen, weiter bis zu einem pH-Wert von 5,5 neutralisiert, in ein Reagenzglas gefüllt und unter Vakuum stehen gelassen, wo die Lösung nach etwa 20 Minuten gelieren sollte. Da man bei der Bildung der Berliner-Blau-Komplexe als Eintrittsgruppe am zweiwertigen Metall den Stickstoff der Cyanidgruppe vorgegeben hat, sollte die Austrittsgruppe eine möglichst geringe Komplexbildungstendenz aufweisen. Deshalb wurden als Anionen im wesentlichen Perchlorate und Nitrate verwendet. Hier hat man das Kation in der hydratisierten Form vorliegen (siehe auch Abschnitt G.1.1.6.). Die Konzentration der $Na_2Pd(CN)_6$- oder $Na_2Pt(CN)_6$-Lösung in der Gesamtmischung wird durch die Löslichkeit der entsprechenden Verbindungen $MM'(CN)_6$ bestimmt. Tabelle 17 gibt die verwendeten

Konzentrationen an. Ersatzweise lassen sich auch die Kaliumverbindungen verwenden; nur muß man wegen der Schwerlöslichkeit von $KClO_4$ hier HNO_3 verwenden. Für die leichter löslichen Mn-Verbindungen und $ZnPd(CN)_6$ lassen sich die Kaliumverbindungen nicht verwenden, da von diesen nur 0,1 m Lösungen zu erhalten sind.

Tabelle 17

Gesamtkonzentrationen bei Kristallzucht unter Gasdruck

Verbindung	Konzentration im Gel + Lösung mol/l
$ZnPd(CN)_6$	0,09
$CdPd(CN)_6$	0,05
$MnPt(CN)_6$	0,11
$FePt(CN)_6$	0,04
$CoPt(CN)_6$	0,04
$CuPt(CN)_6$	0,04
$CdPt(CN)_6$	0,05
$HgPt(CN)_6$	0,04

Nach 24 Stunden sind die Gele ausreichend polymerisiert, um eine Weiterverarbeitung zu erlauben. Nun wird die erforderliche Menge 1 m Metallsalzlösung, die vorher gründlich entgast wurde, in das Gläschen gefüllt, alles zusammen in den auf den Kopf gestellten Autoklaven gegeben, dieser verschlossen und an die Hochdruckapparatur angeschlossen. Anschließend wird erst einmal die gesamte Apparatur durch Anlegen eines Wasserstrahlvakuums entgast, dann das Ventil des Autoklaven verschlossen und der Rest der Apparatur zur Spülung einmal mit ca. 5 bar des entsprechenden Gases gefüllt und nochmals evakuiert. Nun wird das Autoklavenventil wieder geöffnet und der Druck langsam auf den erforderlichen Wert erhöht, um eine Zerstörung des Gels zu verhindern. Nach ein paar Stunden wurde der Druck nochmals kontrolliert und gegebenenfalls Gas ergänzt, das sich im Gel und in der Flüssigkeit gelöst hat. Nach 24 Stunden wird nochmals kontrolliert, dann der Autoklav von

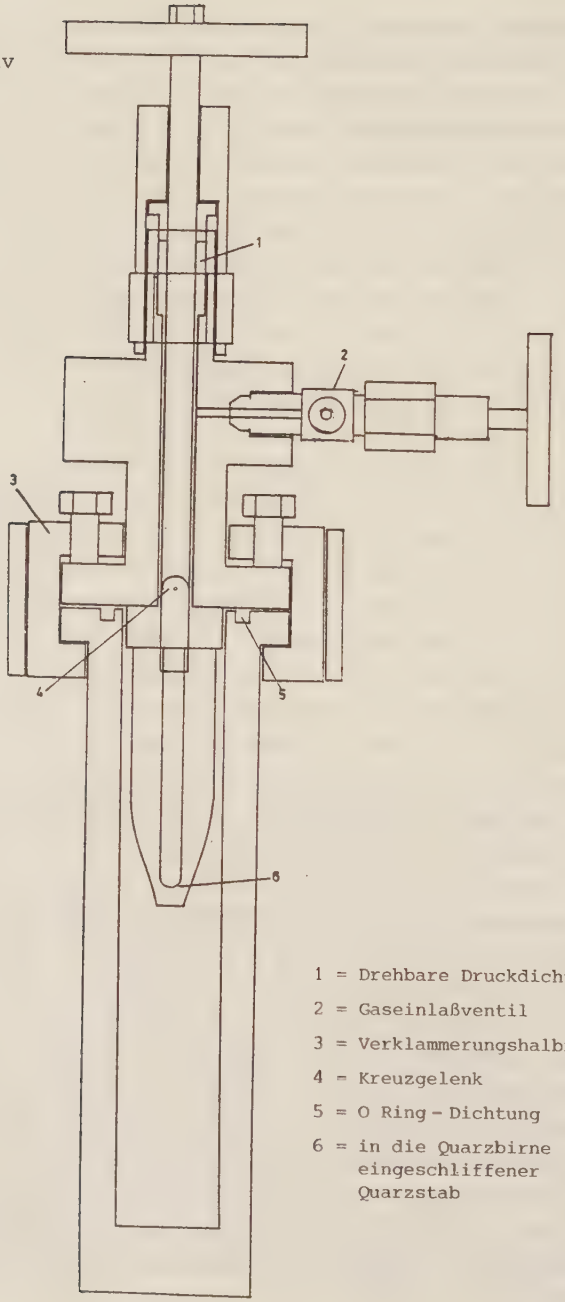
der Apparatur abgehängt, da man annehmen kann, daß Gel und Lösung jetzt mit dem Gas gesättigt sind. Der Autoklav wird nun, immer noch auf den Kopf gestellt, in einem auf genau 34° gehaltenen Trockenschrank vorgewärmt und nach ein paar Stunden schließlich umgedreht, damit die Lösung auf das Gel fließt. Die Kristallzüchtung erfolgte im Trockenschrank, um ein ungestörtes Wachstum der Kristalle ohne Temperaturschwankungen zu ermöglichen. Nach ca. 6 Wochen konnte man annehmen, daß sich ein Gleichgewicht eingestellt hat. Nun wurden die Autoklaven aus dem Trockenschrank genommen, nochmal der Druck geprüft, dann das Gas ganz langsam abgelassen, damit das Gel nicht völlig zerstört wird. So erhielt man bis fast 3 mm große Clathratkristalle.

D.3.1.2. Pulverfällung unter erhöhtem Druck

Der Autoklav, den man für eine Pulverfällung benötigte, war bedeutend komplizierter gebaut. Er ist in Abbildung 15 dargestellt. Am Deckel wird das abgebildete Quarzgefäß angeschraubt. Dieses hat neben der Einfüllöffnung ein Auslaufloch, in das der Quarzstab des Autoklaven eingeschliffen ist. Durch langsames Herausdrehen des Quarzstabes kann die Lösung in genau definierter Geschwindigkeit aus dem Vorratsgefäß heraustropfen. Damit der Quarzstab gleichmäßig läuft, hat er oben ein Kreuzgelenk. Quarzstab und Quarzgefäß wurden vor jedem Versuch ausgeglüht, um Fett und organische Reste zu verbrennen und so die Oberfläche zu hydrophilieren. So ließen sich Tropfgeschwindigkeiten auf einige Sekunden genau einstellen. Im Gefäß im unteren Teil des Autoklaven wurde durch Rühren mit einem Magnetrührer für eine gleichmäßige Durchmischung gesorgt. Da der Autoklav aus V4A-4571-Stahl, der unmagnetisch ist, gefertigt wurde, ist es möglich, mit dem Magnetrührer durch den Autoklaven zu rühren. Der gesamte Autoklav wurde in ein Wasserbad gestellt, um eine gleichmäßige Temperatur während der Fällung zu ermöglichen. Das Vorgehen war nun folgendermaßen: In das untere Gefäß wurde die entgaste $K_2Pt(CN)_6$- bzw. $K_2Pd(CN)_6$-Lösung gegeben, in das Vorratgefäß die ebenfalls entgaste Metallnitratlösung, der Autoklav verschlossen und dann wie bei D.3.1.1. verfahren. Nachdem sich der Druck als konstant erwies, wurde der Autoklav auf 35° erwärmt und nach ca. 2 Stunden mit dem Zutropfen begonnen.

Abbildung 15

Fällungsautoklav



1 = Drehbare Druckdichtedichtung

2 = Gaseinlaßventil

3 = Verklammerungshalbringe

4 = Kreuzgelenk

5 = O Ring - Dichtung

6 = in die Quarzbirne eingeschliffener Quarzstab

Hierzu wurde zunächst eine Tropfgeschwindigkeit eingestellt, bei der alle 8 Minuten ein Tropfen herabfällt, um wenige gute Kristallkeime zu erzeugen. Für die leichter löslichen Zn- und Mn-Verbindungen wurden zuerst ca. 30 Tropfen schneller zugetropft und dann erst die langsamere Geschwindigkeit eingestellt. Nach 24 Stunden wurde dann das Gefäß weiter geöffnet, um den letzten Rest heraustropfen zu lassen. Nach einem weiteren Tag wurde auf 0^{o} abgekühlt und das Gas langsam abgelassen. Der erhaltene Niederschlag wurde abzentrifugiert, zweimal mit Wasser und einmal mit Methanol gewaschen und im Exsikkator über $Mg(ClO_4)_2$ getrocknet. Die für die verschiedenen Verbindungen erforderlichen Konzentrationen sind in Tabelle 18 zusammengefaßt.

Tabelle 18

Konzentration bei Pulverfällung unter Gasdruck

Verbindung	Konzentration nach Vereinigung der Lösungen[mol/l]	Veränderte Konzentration (in Klammern: Gasdruck beim Versuch)
$MnPd(CN)_6$	0,15	
$FePd(CN)_6$	0,1	
$CoPd(CN)_6$	0,07	
$NiPd(CN)_6$	0,07	
$CuPd(CN)_6$	0,07	
$ZnPd(CN)_6$	0,25	
$CdPd(CN)_6$	0,09	
$HgPd(CN)_6$	0,07	
$MnPt(CN)_6$	0,2	0,16 (186 bar Ar)
$FePt(CN)_6$	0,85	0,05 (186 bar Ar)
$CoPt(CN)_6$	0,1	0,05 (186 bar Ar)
$NiPt(CN)_6$	0,1	0,05 (186 bar Ar)
$CuPt(CN)_6$	0,15	0,05 (186 bar Ar)
$ZnPt(CN)_6$	0,20	0,17 (186 bar Ar) 0,3 (97 bar Xe)
$CdPt(CN)_6$	0,1	0,07 (186 bar Ar) 0,15 (45 bar Xe)
$HgPt(CN)_6$	0,15	0,05 (186 bar Ar)

D.4. Darstellung der Einschlußverbindung über eine Festkörperreaktion bei $NiPt(CN)_6$ und $MgPt(CN)_6$

Ein grundsätzlich anderes Verfahren zur Darstellung eines Clathrats besteht im Einschluß der Gastkomponente bei einer Phasenumwandlung des Wirtsgitters. Hier läßt sich die Clathratbildung als Festkörperreaktion ausführen. Voraussetzung hierfür ist, daß das Wirtsgitter in 2 Strukturen vorkommt, die sich ohne größere Umordnung innerhalb des Molekülverbands ineinander überführen lassen, etwa durch Abgabe von koordinierten Lösungsmittelmolekülen. Ist nun während der Phasenumwandlung gerade ein Gastmolekül anwesend, so wird dieses eingeschlossen. Leider ist die Auswahl an solchen Verbindungen bei den Hexacyanopalladaten und -platinaten gering. Es kommen nur die Reaktionen

$$Mg(H_2O)_6Pt(CN)_6 \longrightarrow MgPt(CN)_6 + 6H_2O \quad \text{und}$$

$$Ni(NH_3)_6Pt(CN)_6 \longrightarrow NiPt(CN)_6 + 6NH_3$$

in Frage. H_2O bzw. NH_3 müssen hierbei durch $Mg(ClO_4)_2$ absorbiert werden.

Als Autoklav wurde derselbe Autoklav wie bei einer Kristallzüchtung verwendet, nur daß diesmal statt des umgedrehten Gläschens ein Töpfchen eingehangen wurde, das unten geschlossen und oben offen war. Für diese Reaktionen mußten zunächst die Ausgangskomponenten hergestellt werden.

D.4.1. $MgPt(CN)_6.Ar$ aus Festkörperreaktion

8,59g (20 mmol) $K_2Pt(CN)_6$ wurden in 200 ml H_2O gelöst und über eine stark saure Ionenaustauschersäule gegeben. Das Eluat wurde am Rotationsverdampfer auf 50 ml (0,4 m) eingeengt. 10 ml von dieser 0,4 m $(H_3O)_2Pt(CN)_6$-Lösung wurden nun mit MgO (ca. 1,6 g) bis zu einem pH-Wert von 6 neutralisiert. Die Lösung wurde am Rotationsverdampfer konzentriert und schließlich über $Mg(ClO_4)_2$ getrocknet, wobei sich große Kristalle von $MgPt(CN)_6.6H_2O$ abschieden. Diese wurden in der Reibschale zerkleinert und 1,6 g davon in ein Reagenzglas gegeben. Oben wurde ein Töpfchen mit $Mg(ClO_4)_2$ eingehängt und beides in den Autoklaven gegeben. Nun wurden auf den Autoklaven 200 bar Ar gepreßt und der Autoklav ganz langsam

innerhalb von 4 Tagen auf 80° erhitzt. Nach Abkühlung und Ablassen des Druckes wurde das Reagenzglas sofort mit einem Gummistopfen verschlossen. Es konnten 1,1 Ar gefunden werden, worauf in Abschnitt D.6.1.5.1. näher eingegangen wird.

D.4.2. $NiPt(CN)_6 .Ar$ aus Festkörperreaktion

Eine ammoniakalische $K_2Pt(CN)_6$-Lösung wurde mit einer Lösung von $Ni(NO_3)_2$ in konzentrierten Ammoniak gefällt, abzentrifugiert, mit ammoniakhaltigem Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet. 1,6 g der Verbindung wurden mit $Mg(ClO_4)_2$ in obiger Anordnung in den Autoklaven gegeben und 230 bar Ar aufgepreßt. Nun wurde innerhalb von 5 Tagen langsam auf 95°C erhitzt, die Temperatur einmal kurz bis 100°C gesteigert, dann innerhalb von 3 Tagen auf 50°C und schließlich schnell auf Raumtemperatur abgekühlt. Eine Pulveraufnahme zeigte, daß das Produkt nur teilweise umgewandelt war; deshalb wurde der Versuch mit stärkerer Erhitzung nochmals durchgeführt. Hierzu wurde eine Probe unter 212 bar Ar innerhalb von einem Tag auf 75°C erhitzt, innerhalb von 4 Tagen wurde die Temperatur bis 125°C gesteigert und dann abkühlen gelassen. Hier zeigte eine Pulveraufnahme eine Phasenumwandlung an. Das Ergebnis wird in Abschnitt D.6.1.5.2 diskutiert.

D.5. Nachträgliches Aufpressen der Gastmoleküle bei einem Molekülsieb

Die dritte Methode, die jedoch nicht zu stabilen Clathraten, sondern zu Molekülsieben führt, ist das nachträgliche Aufpressen des Gases. Da es sich jedoch bei den Wirtsverbindungen auch um Hexacyanoplatinate handelt, soll das Vorgehen hier kurz erwähnt werden. Abschnitt E beschäftigt sich ausführlich mit den Molekülsieben. Für die Herstellung wurden die Verbindungen einfach in einem Reagenzglas im Kristallzuchtautoklaven mit dem entsprechenden Gas beladen.

D.6. Dargestellte Clathrate

Bei der Kristallzucht der leeren Verbindungen hatte sich gezeigt, daß von $CdPt(CN)_6$ die besten Kristalle zu erhalten sind. Zudem hat $CdPt(CN)_6$ nach den Quecksilberverbindungen, bei denen, wie erwähnt, große Schwierigkeiten bei der Kristallzucht auftraten,

die größte Achse, so daß man annehmen kann, daß hier die meisten Gase hineinpassen. Deshalb wurde diese Verbindung ausgewählt, um das Spektrum der möglichen Clathrate zu erforschen. Anschließend wurden teilweise noch Reihenversuche mit anderen Verbindungen angesetzt.

D.6.1. Edelgasclathrate

Für die Untersuchungen bieten sich die kugelförmigen einatomigen Edelgase besonders an. Deshalb wurden auch die ersten Versuche mit Kr und Xe angesetzt, die sich beide einschließen ließen (24). Tabelle 19 gibt einen Überblick über die Löslichkeit der Edelgase und die bei den entsprechenden Drücken in der Lösung erzielten Konzentrationen.

Tabelle 19

Löslichkeit der Edelgase

Gas	Molekulargewicht	Dichte bei 15°C kg/m³	Löslichkeit bei 20°C mmol/lH_2O	Druck bar	Konzentration mmol/lH_2O
He	4,002	0,167	0,352	186	66
Ne	20,179	0,842	0,422	198	84
Ar	39,948	1,67	1,340	240	322
				200	268
				185	248
Kr	83,8	3,51	2,503	221	553
				192	481
				135	338
				110	275
				100	250
				90	225
				64	160
				50	125
				10	25
Xe	131,3	5,52	4,975	97	483
				64	318
				53	264
				50	249
				45	224
				26	129

D.6.1.1. Probleme der Kristallisation bei Kr und Xe bei hohen Drücken

Bei dem Versuch, eine Reihe mit Kr bei verschiedenen Drücken anzusetzen, zeigte sich, daß bei den höheren Drücken (193 und 145 bar) nur relativ wenige, sehr kleine Kristalle gebildet wurden. Es schien, daß sich die Kristalle erst nach Ablassen des Druckes bzw. während dieser Zeit gebildet hatten. Bei den niedrigeren Drücken (90, 50 und 10 bar) jedoch kam das nicht vor. Ebenso war der erste Versuch mit 64 bar Kr problemlos verlaufen. In diesem Zusammenhang fiel auch wieder auf, daß die Kristalle bei den Xe-Clathraten besonders klein waren. Für die Erklärung dieser Befunde gibt es zwei Möglichkeiten. Kr und Xe sind mit einem Molekulargewicht von 83,8 bzw. 131,3 sehr schwere Gase, die bereits bei Normaldruck bei 15°C eine Dichte von 3,51 kg/m^3 bzw. 5,52 kg/m^3 aufweisen. Am kritischen Punkt, der für Xe bei 16,65°C und 59 bar liegt, hat dieses bereits eine Dichte von 1,105 kg/l, ist also schwerer als Wasser. Für Kr liegt der kritische Punkt bei -63,75°C und 55 bar. Hier beträgt die Dichte erst 0,906 kg/l. Möglicherweise ist deshalb der Unterschied zwischen der Dichte des Gases und der Dichte der Cd-Salzlösung zu gering, um ein Ausfließen der Lösung aus dem Gläschen zu bewirken. Erst bei Ablassen des Gases ergießt sich die Flüssigkeit auf das Gel und die Kristalle beginnen bei ständig abnehmender Gaskonzentration zu wachsen. Ein späterer Versuch mit $ZnPt(CN)_6$ und 97 bar Xe zeigte sogar, daß hier die Flüssigkeit aufgeschwommen war.
Eine andere Erklärung für die Kristallisationsschwierigkeiten könnte sein, daß die Edelgasclathrate bei den hohen Drücken besser löslich sind und deshalb erst bei Herabsetzen des Gasdruckes ausfallen. Aus diesem Grund wurde von Kr und Xe je ein Ansatz mit der dreifachen Konzentration und hohem Druck versucht. Der Druck betrug hier 192 bar bei Kr und 79 bar bei Xe. Letzteres wurde sofort nach Aufpressen des Gases (der Druck war durch Erwärmen der Bombe erzeugt worden) in den Trockenschrank gestellt, damit das Xe nicht kondensiert. Für Kr wurde zusätzlich ein Ansatz mit 2,5-facher Konzentration und 135 bar und 1,5-facher Konzentration und 150 bar Kr, das allerdings auf 110 bar abfiel, angesetzt. Nach Ablassen des Gases waren bei Kr Kristalle gewachsen, diese waren jedoch

nicht sehr schön. Sie hatten starke trübe Kerne, viele waren innen sternartig gesprungen. Die Trübung vieler Kristalle war nicht gleichmäßig, sondern zog sich gleichsam schwadenartig durch den Kristall. Zudem zeigte sich bei dem Ansatz mit 135 bar Kr, daß die Kristalle unterschiedliche Dichten aufwiesen, was bei dem Ansatz mit 110 bar Kr nicht der Fall war. Vermutlich sind die Kristallisationsschwierigkeiten durch Diffusionsschwierigkeiten in dem dichten Medium bedingt. Eine gute Vermischung der Komponenten wird erst unterhalb 135 bar Kr ermöglicht. Hierfür spricht auch die Tatsache, daß bei den Ansätzen mit den höheren Drücken gemäß den Analysen geringere Gehalte erzielt wurden. Bei Xe schließlich hatten sich im oberen Reagenzglasteil nur ganz feine Kristalle gebildet. Hier war vermutlich die für eine Vermischung der Komponenten erforderliche Dichte erst relativ spät während des Gasablassens erreicht worden, so daß sich nur die bei hoher Konzentration des $CdPt(CN)_6$ im Gel entstehenden kleinen Kristalle im oberen Reagenzglasteil gebildet hatten.
Bei den leichteren Edelgasen ergaben sich keinerlei Kristallisationsschwierigkeiten.

D.6.1.2. Nachweis

Nachdem die Clathrate hergestellt waren, ergibt sich die Frage, wie kann man den Nachweis erbringen, daß es sich auch um ein Clathrat handelt. Neben röntgenographischen Methoden, die sich nur für die schweren Edelgase eignen, und auf die in Abschnitt D.8.2. näher eingegangen werden soll, bieten sich folgende Möglichkeiten:

D.6.1.2.1. Analysen

Die Analysenwerte für die Edelgasverbindungen sind in Tabelle 20 zusammengefaßt. Hierzu ist zu bemerken, daß das bei den Verbrennungsanalysen freigesetzte Edelgas durch nichts absorbiert wird und deshalb bei der Stickstoffanalyse, die volumometrisch gemacht wird, erscheint. Der Stickstoffgehalt der Clathratanalysen setzt sich deshalb aus dem wahren Stickstoffgehalt und dem Edelgasgehalt zusammen.

Tabelle 20

Analysendaten der Edelgasclathrate

Verbindung	Gas-druck bar	Analysendaten in % experimentell			berechnet		
		N*)	C	H	N*)	C	H
$CdPt(CN)_6 \cdot 0$ He	186	18,04	15,68	0,28	18,15	15,55	0
$CdPt(CN)_6 \cdot 0,1$ Ne (1)	198	18,56	15,59	0,16	18,65	15,48	0
$CdPt(CN)_6 \cdot 0$ Ne (2)	198	17,96	15,42	0,16	18,15	15,55	0
$CdPt(CN)_6 \cdot 1,5$ Ar	200	23,98	13,92	0,09	24,08	13,77	0
$CdPt(CN)_6 \cdot 1,2$ Kr	192	20,54	12,65	0,12	20,86	12,77	0
$CdPt(CN)_6 \cdot 1,4$ Kr	135	21,24	12,58	0,27	21,22	12,41	0
$CdPt(CN)_6 \cdot 1,6$ Kr	110	21,55	12,20	0,24	21,56	12,06	0
$CdPt(CN)_6 \cdot 1,35$Kr	90	21,05	12,34	0,17	21,13	12,50	0
$CdPt(CN)_6 \cdot 1,2$ Kr	64	20,61	12,24	0,16	20,86	12,77	0
$CdPt(CN)_6 \cdot 1,0$ Kr	50	20,21	13,26	0,33	20,47	13,17	0
$CdPt(CN)_6 \cdot 0,3$ Kr	10	18,74	14,76	0,16	18,91	14,75	0
$CdPt(CN)_6 \cdot 1,1$ Xe	64	19,18	12,01	0,21	18,89	11,85	0
$CdPt(CN)_6 \cdot 1,0$ Xe	53	18,66	12,08	0,20	18,84	12,11	0
$CdPt(CN)_6 \cdot 1,3$ Xe	50	18,73	11,60	0,22	18,99	11,36	0
$FePt(CN)_6 \cdot 1,0$ Kr.$0,3H_2O$	100	22,61	14,44	0,11	22,58	14,52	0,12
$ZnPt(CN)_6 \cdot 1,5$ Kr (Pulverfällung)	221	23,41	13,48	0,18	23,25	13,29	0
$CdPt(CN)_6 \cdot 1,3$ Xe (Pulverfällung)	45	18,91	11,27	0,23	18,99	11,36	0
$ZnPt(CN)_6 \cdot 1,5$ Xe (Pulverfällung)	97	20,50	11,60	0,11	20,55	11,75	0

*) N + Edelgas, siehe Text

Bei der Analyse wird jedoch das ganze Gasvolumen als Stickstoff angenommen und deshalb mit dem Molekulargewicht von N_2 multipliziert, da er als N_2 vorliegt. Da man jedoch weiß, daß die Verbindungen 6 C- und 6 N-Atome besitzen, kann man einerseits aus dem C-Gehalt auf das Molekulargewicht schließen und andererseits aus dem C/N-Verhältnis den Anteil an N_2 berechnen, der wirklich als N_2 vorliegt. Die restlichen Prozente N_2 sind dann Edelgas. Hierbei muß man beachten, daß die Edelgase einatomig sind und ein Edelgasatom daher 2 N vortäuscht. Was darüber hinaus an Molekulargewicht vorhanden ist, kann als Wasser angenommen werden.

Als Beispiel sei die Analyse der $CdPt(CN)_6$.xAr-Kristalle, die bei 200 bar Ar gezüchtet wurden, angeführt. Hier lauten die Analysendaten:

13,92 % C
23,98 % N
0,09 % H .

Hieraus berechnet sich mit dem Molekulargewicht von 6 C von 72,066 das Molekulargewicht der Verbindung zu 517,72.

Aus dem Verhältnis N/C von 1,17 ergibt sich für 13,92 % C ein zugehöriger Wert von 16,23 % N. 7,75 % des gefundenen N_2 sind also Edelgas. Da die 16,23 % 3 N_2 darstellen, entsprechen 5,41 % 1 Ar und somit die 7,75 % 1,45Ar. Hieraus ergibt sich mit dem Molekulargewicht 463,596 für $CdPt(CN)_6$ und 39,948 für Ar ein Molekulargewicht für das Clathrat von 521,521. Das ist etwa derselbe Wert wie der aus dem C-Gehalt errechnete. Die Verbindung enthält also kein H_2O. Der gefundene H-Wert ist der bei den C,H-Analysen immer anzusetzende Blindwert von 0,1 bis 0,2 %.

Problematisch wird es bei den Xe-Verbindungen. Hier kann man die Analysen praktisch nur aus den C,H-Analysen erstellen. Da sich die N-Analysen über den Bereich von 0 bis 2Xe nur um 1 % ändern. Ein Unterschied von 0,2Xe spiegelt sich also in den Analysendaten nur in einem Unterschied von 0,1 % wieder, was natürlich noch innerhalb der Fehlergrenze liegt. Der Grund hierfür ist, daß die Zunahme an Gasvolumen durch eine entsprechende Zunahme an Molekulargewicht ausgeglichen wird. Der Unterschied in den C-Analysen ist aber dafür hier beachtlich.

D.6.1.2.2. Dichten

Mit dem Auffüllen der Hohlräume im Gitter steigt die Dichte an. Je schwerer das Edelgas, desto größer der Dichteanstieg. So steigt beispielsweise bei $CdPt(CN)_6$ die Dichte der leeren Verbindung von 2,35 auf 3,67 für $CdPt(CN)_6$.2Xe an. Man kann deshalb, besonders gut bei den schweren Edelgasen, den Gasgehalt auch aus der Dichte bestimmen. Die experimentellen und berechneten Dichten der Clathratkristalle sind zusammen mit der Dichte der $ZnPt(CN)_6$.Xe-Fällung in Tabelle 21 zusammengestellt.

Tabelle 21

Dichten bei den Edelgasclathraten

Verbindung	Gasdruck	Dichte [10^3kg/m^3] beobachtet	berechnet
$CdPt(CN)_6 \cdot 1{,}5$ Ar	200	2,71	2,66
$CdPt(CN)_6 \cdot 1{,}2$ Kr	192	2,92	2,85
$CdPt(CN)_6 \cdot 1{,}4$ Kr	135	3,01-2,94	2,94
$CdPt(CN)_6 \cdot 1{,}6$ Kr	110	3,00	3,02
$CdPt(CN)_6 \cdot 1{,}35$ Kr	90	2,92	2,91
$CdPt(CN)_6 \cdot 1{,}2$ Kr	64	2,89	2,85
$CdPt(CN)_6 \cdot 1{,}0$ Kr	50	2,83	2,77
$CdPt(CN)_6 \cdot 0{,}3$ Kr	10	2,47	2,48
$CdPt(CN)_6 \cdot 1{,}1$ Xe	64	3,09	3,06
$CdPt(CN)_6 \cdot 1{,}0$ Xe	53	3,02	2,99
$CdPt(CN)_6 \cdot 1{,}3$ Xe	50	3,26	3,19
$CdPt(CN)_6 \cdot 1{,}2$ Xe	26	3,08	3,12
$ZnPt(CN)_6 \cdot 1{,}5$ Xe	97	3,38	3,40

D.6.1.2.3. Freisetzen des Gases

Wenn es sich wirklich um ein Clathrat handelt, muß man das Gas daraus auch wieder freisetzen können und zwar darf das bei einem echten Clathrat nur durch Zerstörung des Gitters der Fall sein. Hier gibt es 3 Möglichkeiten:

D.6.2.3.1. Chemisch

Das Wirtsgitter wird durch Zusatz eines Lösers für das Wirtsgitter zerstört. Je nach Art des Lösers und seiner Konzentration läßt sich hier eine langsame oder schnelle Reaktion erreichen. Es eignen sich besonders gut Stickstoffliganden, die das Cd komplexieren; aber auch NaOH zerstört das Gitter. Man kann bei Zusatz des Komplexbildners sehr eindrucksvoll die Gasblasen sich von den Kristallen ablösen sehen.

D.6.1.2.3.2. Thermisch

Beim thermischen Freisetzen des Gases muß das Gitter nicht zerstört werden, die Temperatur muß nur ausreichen, um die thermische Bewegung des Gitters so weit anzuregen, daß es den Gasatomen gelingt, durch die vergrößerten Fenster zu entweichen. Bei dem kleineren Ar sollte das schon bei tieferen Temperaturen als bei dem schwereren Kr und Xe der Fall sein. Abkühlen beendet den Gasaustritt. Der Nachweis des Gases kann im Massenspektrometer erfolgen, worauf in Abschnitt D.8.1. näher eingegangen wird.

D.6.1.2.3.3. Mechanisch

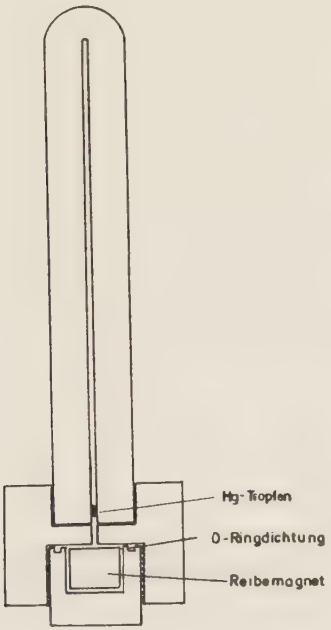
Eine weitere Möglichkeit besteht in der mechanischen Zerstörung des Gitters. Dies geschieht, wenn man den Kristall zerreibt. Hierbei werden Bindungen gesprengt und das Gitter aufgerissen. An der neu entstandenen Oberfläche sind die Käfige nicht mehr vollständig und das Gas kann entweichen.

Der Nachweis des Gases kann wieder im Massenspektrometer erfolgen, indem man die unzerstörten Kristalle in ein unten abgeflachtes Röhrchen gibt, einen darauf passenden Magneten als Reibstein darauflegt und nach Anlegen des Hochvakuums mit dem Magnetrührer den Reibemagneten dreht. Durch Variation der Reibgeschwindigkeit kann man die Gasaustrittsmenge kontrollieren.

Eine sehr eindrucksvolle Variante der mechanischen Gasfreisetzung ist folgende: In die in Abbildung 16 gezeigte Apparatur wird unten der Kristall gelegt und die Apparatur luftdicht verschlossen. Durch Rühren mit dem Magnetrührer wird der Kristall zerstört. Das entweichende Gas drückt den Quecksilbertropfen nach oben und zwar, da das Rohr oben zugeschmolzen ist, gegen einen steigenden Druck! Das Gas ist also im Kristall so komprimiert, daß es auch gegen einen äußeren Druck entweicht.

Abbildung 16

Senkrechtes Rohr mit Reibemagnet zur Freisetzung des Gases



D.6.1.2.4. Infrarot-Spektren

Die Infrarot-spektren der schweren Edelgase Kr und Xe zeigen eine leichte Bandenverschiebung, da alle Bindungen etwas gedehnt sind. Bei den Ar-Verbindungen ist noch keine Verschiebung festzustellen. Sie passen also noch ohne Dehnung in den Käfig. Die IR-Daten der Clathrate mit Kr und Xe sind in Tabelle 22 zusammengestellt. Es ist zu bemerken, daß nicht nur die CN-Bindung gedehnt zu werden scheint, sondern ebenso die Pt-C-Bindung. Die

M-N-Schwingungsfrequenz liegt bei kleineren Wellenzahlen als 200 cm^{-1} und konnte deshalb mit unserem Gerät nicht erfaßt werden.

Tabelle 22

IR-Daten der Kr- und Xe-Clathrate und der entsprechenden leeren Verbindung

Verbindung	$\nu_{CN}[cm^{-1}]$	$\nu_{Pt-C}[cm^{-1}]$
$FePt(CN)_6$	2231	457
$FePt(CN)_6.Kr$	2229	456
$ZnPt(CN)_6$	2237	450
$ZnPt(CN)_6.Kr$	2234	449
$ZnPt(CN)_6.Xe$	2228	443
$CdPt(CN)_6$	2229	447
$CdPt(CN)_6.Kr$	2228	447
$CdPt(CN)_6.Xe$	2225	446

D.6.1.3. Abhängigkeit des Kr-Gehaltes vom Druck

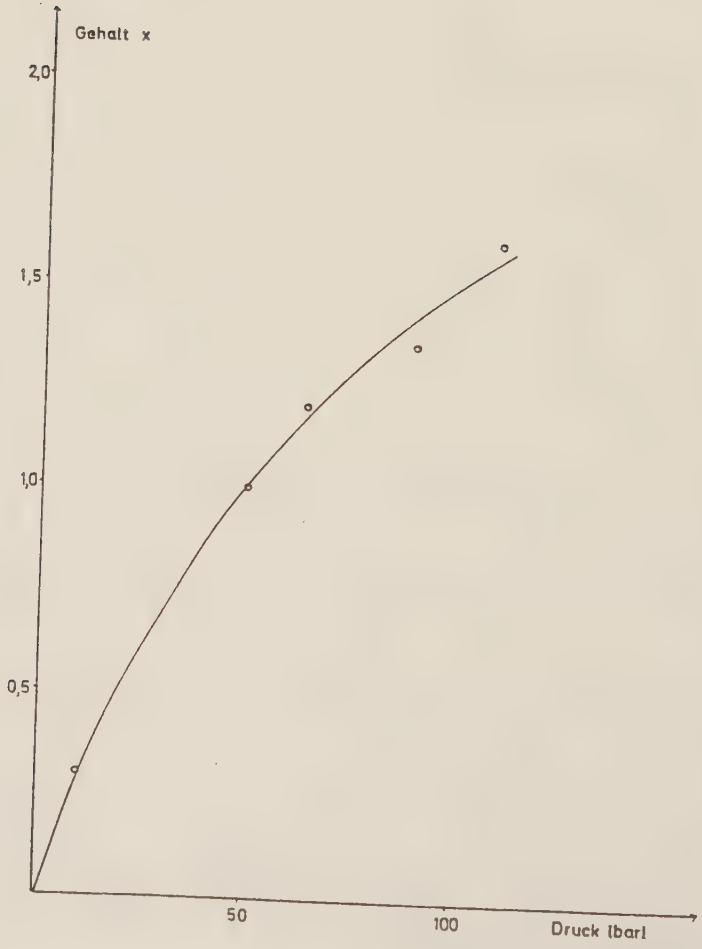
Da sich bei einem ersten Versuch mit 64 bar Krypton nicht alle Käfige füllen ließen, erhob sich die Frage, in wieweit sich die Auffüllung der Käfige durch Variation des Gasdruckes beeinflussen läßt.

Hier muß man zunächst einmal die Löslichkeit von Kr betrachten. Wie aus Tabelle 19 ersichtlich, beträgt die Löslichkeit von Kr bei 20° C 60,8 cm^3 pro Liter H_2O. Bei den verwendeten Gelen sind jeweils 0,8 mmol $Pt(CN)_6^{2-}$ in den 15 ml Gel. Hierzu kommen 0,8 ml $Cd(NO_3)_2$-Lösung. Die 0,8 mmol verteilen sich also auf 15,8 ml. Bei Normaldruck und 20°C würden sich in diesen 15,8 ml also 0,96 cm^3 Kr lösen. Dem entsprechen bei einer Dichte von 3,51 kg/m^3 bei 15° C und einem Molekulargewicht von 83,8 0,04 mmol Kr. Bei Normaldruck sind also statt der für eine vollständige Füllung

erforderlichen 1,6 mmol Kr nur 0,04 mmol vorhanden, d.h. man könnte nur eine Füllung von 0,05 statt 2 bei Besetzung aller Löcher erhalten. Selbst wenn man annimmt, daß das verbrauchte Kr nachgelöst wird, kann es nicht so schnell nachgelöst werden, daß während des Kristallwachstums ausreichend Kr für eine analytisch nachweisbare Füllung da ist. Es lohnt sich also nicht, einen Versuch unter Normaldruck anzusetzen. Nimmt man nach dem Henry'schen Gesetz an, daß die Löslichkeit des Kr linear mit dem Druck steigt, so kann man bei 20 bar die Hälfte, bei 40 bar alle Löcher besetzen, falls jedes in der Lösung vorhandene Kr-Atom eingeschlossen wird. Diese Werte lassen sich jedoch sicher nicht verwirklichen, da die Löslichkeit im höheren Druckbereich vermutlich nicht linear mit dem Druck ansteigt. Außerdem ist nicht anzunehmen, daß jedes in der Lösung vorhandene Kr-Atom auch eingeschlossen wird. Die Nachlösung von verbrauchtem Kr aus dem Gasraum während des Kristallwachstums dürfte keine große Rolle spielen, da in dem Gel die Diffusion stark behindert ist. Hinzu kommt, daß das Kr in dem Käfig stark komprimiert vorliegt, wie die Berechnung in Abschnitt D.3 zeigt. Man kann also als sicher annehmen, daß die tatsächlich erreichten Füllmengen deutlich unter diesen Werten liegen, wie auch die Füllung von 1,2 bei 64 bar Kr beweist. Zusätzlich ist zu beachten, daß die Kristallisation jeweils bei 34°C im Trockenschrank stattfand und nicht bei 20°C, wie für die Rechnungen zugrunde gelegt. Bei Erhöhung der Temperatur steigt zwar der Druck im Autoklaven an, es sinkt aber auch die Löslichkeit des Gases. Es ist nun die Frage, in wieweit sich diese beiden Faktoren kompensieren. Es wurden deshalb 5 Gele mit 20, 50, 90, 145 und 185 bar Kr angesetzt, die bei totalem Umsatz rein rechnerisch Füllungen von 1; 2,5; 4,5; 7,25 und 9,25 entsprechen. Kr lag also außer bei dem Versuch mit 20 bar im Überschuß vor. Wie in Abschnitt D.6.1.1. ausgeführt, ergaben sich jedoch bei den Drücken von 185 und 145 bar Kristallisationsschwierigkeiten. Der Autoklav mit den ursprünglich 20 bar Kr war nicht ganz dicht, so daß der Druck während der Kristallisation auf 7 bar absank. Dies würde nur noch einer Füllung von 0,35 entsprechen. Zusammen mit dem Wert 1,2 für 64 bar und 1,6 für 110 bar ergeben sich also 5 Punkte. Diese liegen wie Abb. 17 zeigt, einigermaßen auf einer Kurve, die bei den höheren Drücken einer Sättigung zustrebt.

Abbildung 17

Abhängigkeit des Kr-Gehaltes vom Kr-Druck



Da, wie in Abschnitt D.6.1.1. erwähnt, bei höheren Drücken Kristallisationsschwierigkeiten auftreten, läßt sich mit dem Edelgas Kr keine vollständige Füllung verwirklichen. Ein Versuch mit $FePt(CN)_6$, das in einem langen Gel mit Puffergel gezüchtet wurde, brachte nur eine Füllung von 1 Kr. Dies erstaunt, da die Konzentration wie bei den $CdPt(CN)_6$-Ansätzen 0,05 m betrug und $FePt(CN)_6$ bei einer Pulverfällung Ar im gleichen Maß einlagerte wie $CdPt(CN)_6$ (siehe nächster Abschnitt). Die Kristallgröße betrug auch hier nur 0,05 mm. Es sind also nicht infolge einer erhöhten Löslichkeit bei hohen Kr-Drücken größere Kristalle entstanden. Auf einen Größeneffekt kann der geringere Kr-Gehalt nicht zurückgeführt werden, da das kleinere $ZnPt(CN)_6$ bei einer Pulverfällung 1,5 Kr einlagerte. Hier wurde mit 221 bar Kr gearbeitet, die Konzentration an $ZnPt(CN)_6$ betrug 0,3 m, also konzentrierter als in den entsprechenden Versuchen mit $CdPt(CN)_6$.

D.6.1.4. Ar-Gehalt der Hexacyanopalladate und -platinate

Bei Ar zeigten sich, wie erwähnt, keine Kristallisationsschwierigkeiten bei den hohen Drücken. Hier ließen sich bei einem Druck von 200 bar Kristalle mit einer Füllung von 1,5 Ar herstellen. Mit 186 bar Ar brachte sowohl ein Kristallzuchtversuch mit $^{114}CdPt(CN)_6$ als auch eine Pulverfällung mit $CdPt(CN)_6$ eine Füllung von 1,45. Für eine Reihenuntersuchung über den Gasgehalt bei den Hexacyanopalladaten und -platinaten bietet sich deshalb eine Pulverfällung an, da diese bedeutend schneller geht und die Co- und Ni-Verbindungen wegen ihrer geringen Größe nicht aus dem Gel zu isolieren sind. Es wurde deshalb die Reihe $M\,Pd(CN)_6$ und $M\,Pt(CN)_6$ mit M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Hg, unter einem Druck von 186 bar Ar angesetzt. Die erhaltenen Analysenergebnisse sind in Tabelle 23 zusammengefaßt. Die Verbindungen $M\,Pt(CN)_6$ mit Ar wurden mit Ausnahme der Cd-Verbindung außerdem noch unter einem Ar-Druck von 240 bar gefällt. Wie man sieht, ließen sich hierbei die Füllungen noch im Durchschnitt um den Faktor 1,26 steigern. Man kann also annehmen, daß hier eine weitere Steigerung des Drucks eine Füllung bis 2,0 zuläßt. Zumindest sollte dies für die Mn, Fe, Cu und Zn-Verbindungen der Fall sein, die mit ihren geringen Wassergehalten auf ungestörte Strukturen hindeuten. Bei $NiPt(CN)_6$

Tabelle 23

Analysendaten der Verbindungen $MM'(CN)_6 \cdot x\,Ar \cdot y\,H_2O$

Verbindung	x	y	Gas-druck	Analysendaten in % experimentell			berechnet		
				N*)	C	H	N	C	H
$MnPd(CN)_6$	1	0	186	31,13	20,37	0,17	31,35	20,16	0
$FePd(CN)_6$	1,3	0,7	186	31,50	18,85	0,30	31,46	18,82	0,37
$CoPd(CN)_6$	0,9	1,1	186	28,77	19,26	0,88	28,96	19,11	0,59
$NiPd(CN)_6$	0,2	0,7	186	26,18	21,18	0,55	26,23	21,08	0,41
$CuPd(CN)_6$	1,3	0,3	186	31,49	18,68	0,12	31,42	18,80	0,16
$ZnPd(CN)_6$	1	0	186	30,24	19,34	0,05	30,46	19,59	0
$CdPd(CN)_6$	1,5	0	186	28,89	16,50	0,21	28,99	16,57	0
$HgPd(CN)_6$	0	0	186	17,99			18,15		
$MnPt(CN)_6$	1,0	0,5	186	24,68	15,67	0,21	24,62	15,84	0,22
	1,45	0	240	27,11	15,64	0,07	26,87	15,53	0
$FePt(CN)_6$	1,2	1	186	25,05	15,24	0,59	24,87	15,24	0,43
	1,6	0,7	240	26,54	14,87	0,13	26,65	14,90	0,15
$CoPt(CN)_6$	0,8	2,0	186	21,85	15,16	0,90	22,26	15,07	0,84
	1,2	0,5	240	25,42	15,64	0,42	25,19	15,43	0,11
$NiPt(CN)_6$	0,6	1,8	186	21,50	15,33	0,79	21,63	15,46	0,78
	0,8	1,2	240	22,89	15,55	1,1	22,97	15,55	0,52
$CuPt(CN)_6$	1,3	0,1	186	25,38	15,20	0,20	25,42	15,21	0,13
	1,45	0,3	240	26,17	15,17	0,15	26,08	15,07	0,13
$ZnPt(CN)_6$	1,4	0	186	26,08	15,46	0,31	26,09	15,25	0
	1,5	0	240	26,46	15,14	0,26	26,40	15,12	0
$CdPt(CN)_6$	1,45	0	186	23,83	13,81	0,37	23,90	13,82	0
$HgPt(CN)_6$	0	0	186	15,21			15,23		
	0	0	240	15,21			15,23		

*) N + Edelgas, siehe Abschnitt D.6.1.2.1.

scheint das jedoch sehr fraglich, da die Steigerung um 54 bar nur die 1,14 fache Füllung bewirkte. Die absoluten Werte liegen mit 0,7 bzw. 0,8 noch ausgesprochen niedrig. Der Grund ist vermutlich in einer Defektstruktur zu suchen, die offenbar über weniger vollständig ausgebildete Käfige verfügt. Möglicherweise liegen hier Störungen in der Art vor, wie sie bei $Mn_3[Co(CN)_6]_2 \cdot 12H_2O$ (15) regelmäßig vorkommen. Es müßte hier allerdings wegen der Stöchiometrie in demselben Maß, wie ein $Pt(CN)_6$-Oktaeder fehlt, auch ein Ni^{2+} fehlen. Ein anderer Ladungsausgleich

beispielsweise durch NO_3^- oder CO_3^{2-} in den nun vergrößerten Löchern ließ sich analytisch nicht nachweisen. Ähnliches läßt sich von $CoPt(CN)_6$ sagen, das leer mit 1,5 H_2O gefunden wurde. Hier überrascht der hohe Ar-Gehalt bei 240 bar, da er bei 186 bar nur 0,8 betrug.
Allgemein läßt sich sagen, daß die Verbindungen $M\,Pd(CN)_6$ und $M\,Pt(CN)_6$ Argon gleich gut einlagern. Aus der Reihe fällt lediglich $NiPd(CN)_6$, das nur 0,2 Ar einlagerte. Die Verbindungen, die im leeren Zustand wasserfrei kristallisieren, enthalten auch mit Ar nur sehr wenig Wasser und lagern dafür besonders viel Ar ein. Bei 240 bar Ar kommt man hier etwa auf eine Füllung von 1,5, d.h. nur jeder 4. Würfel ist leer. Die Länge der Achsen der Verbindungen spielt für das relativ kleine Ar-Atom keine Rolle. Es hat auch in $CuPt(CN)_6$, das mit 10,297 Å den engsten Käfig aufweist, ausreichend Platz. Hierfür hat es in der dritten Raumrichtung mit 11,033 Å mehr Spielraum.

D.6.1.5. Ar-Einschluß als Festkörperreaktion bei $MgPt(CN)_6$ und $NiPt(CN)_6$

D.6.1.5.1. $MgPt(CN)_6.Ar$

Eine experimentell weniger aufwendige Methode bietet sich im Gas-Einschluß bei einer Phasenumwandlung im Festkörper (siehe Abschnitt D.4.). Hier muß man nicht mehr zwei Komponenten bei der Gassättigung im Autoklaven getrennt halten, sondern man stellt die Ausgangsverbindung als Festkörper her und gibt diesen ohne Lösungsmittel in einen Autoklaven. Hier fallen Probleme, die die Löslichkeit betreffen, weg: So darf man bei den wäßrigen Lösungen nicht zu konzentriert arbeiten, sonst fallen - dies ist besonders bei Co und Ni der Fall - die Verbindungen extrem fein aus. Deshalb erfordern größere Mengen der Verbindung große Lösungsmittelmengen und damit große Autoklaven. Da für die Menge des eingelagerten Gases die Konzentration im Gasraum entscheidend ist, sollte die Füllung etwa proportional dem Druck zunehmen. Man sollte also für die Clathratbildung mit kleineren, weniger aufwendig aufgebauten Autoklaven und dadurch mit geringeren Gasmengen auskommen. Das Problem ist hier nur, für eine Festkörperreaktion geeignete Verbindungen zu finden. Bei den Hexacyano-

palladaten und -platinaten ist hier die Auwahl sehr beschränkt. Lediglich die Mg-Verbindungen kristallisieren zunächst in einer trigonalen Struktur wasserhaltig und lassen sich durch Erhitzen in die wasserfreie kubische Struktur umwandeln. Da die Pd-Verbindungen weniger hitzebeständig sind als die Pt-Verbindungen, bietet sich $MgPt(CN)_6$ für einen Versuch an. Die genaue Darstellung des Clathrats ist in Abschnitt D.4.1. beschrieben. Eine Guinier-Aufnahme zeigte, daß sich die gesamte Verbindung in die kubische Phase mit den Achsen 10,616 Å umgewandelt hatte.

Die Analyse der Verbindung weist dem entstandenen Clathrat die Formel $MgPt(CN)_6 \cdot 1{,}1\ Ar \cdot 0{,}5\ H_2O$ (Molekulargewicht 428,451) zu. Sie beträgt

26,74 % N	(berechnet	26,81 %)
16,91 % C	("	16,82 %)
0,25 % H	("	0,24 %) .

Für die Festkörperreaktion ist sicher ein möglichst langsames Aufheizen um den Umwandlungspunkt herum von Bedeutung, damit sich nicht alle Käfige auf einmal bilden, sondern durch langsameres Umwandeln die Gasmoleküle jeweils zu den Käfigen gelangen können. Man kann sich vorstellen, daß so die Reaktion von außen durch den ganzen Kristall gehen kann. Durch die Umwandlung wird der alte Kristall zerstört und das Gas kann jeweils weiter eindringen. Untersuchungen über den Mechanismus der Reaktion liegen aber nicht vor.

$MgPt(CN)_6$ ist an normaler Luft nicht in der Berliner-Blau-Struktur beständig. Bei Raumtemperatur nimmt es aus der Luft wieder Wasser auf und bildet die trigonale Struktur. Bei Aufbewahrung im Trockenen ist das Clathrat jedoch stabil. Aus diesem Clathrat lassen sich also die Gase besonders gut ohne Nebenprodukte wieder freisetzen, wenn man die entsprechende Menge mit Wasser versetzt. Das Gas entweicht dann und kann verwendet werden; zurück bleibt eine reine Lösung von $MgPt(CN)_6$, aus der durch Einkonzentrieren wieder $MgPt(CN)_6 \cdot 6\ H_2O$ als Ausgangsprodukt für ein neues Clathrat gewonnen werden kann. Ein geringfügiger Nachteil des Clathrats ist, daß es unter Feuchtigkeitsausschluß aufbewahrt werden muß.

D.6.1.5.2. $NiPt(CN)_6 \cdot Ar$

$NiPt(CN)_6$ fällt zwar aus wäßriger Lösung in der Berliner-Blau-Struktur an, bildet jedoch in ammoniakalischer Lösung einen mit $Mg(H_2O)_6Pt(CN)_6$ isotyp strukturierten Komplex $Ni(NH_3)_6Pt(CN)_6$. Die Reaktion zum Clathrat ist in Abschnitt D.4.2. beschrieben und erfolgt analog der Mg-Verbindung.

Obwohl eine Röntgenaufnahme des Produkts keinerlei Linien der Ausgangsverbindung mehr aufwies, ergibt sich aus der Analyse eine Formel $NiPt(CN)_6 \cdot 0{,}7Ar \cdot 0{,}4\ NH_3$. Die Analysendaten sind:

24,67 % N (berechnet 24,57)
16,18 % C (" 16,21)
0,48 % H (" 0,27) .

Auch ein Massenspektrum zeigt zusammen mit einem Ar-Austritt bei 140°C einen NH_3-Austritt. Es besteht aber auch die Möglichkeit, daß der NH_3 nicht mehr an das Ni koordiniert ist, sondern bei seiner Ablösung in einem Käfig eingefangen wurde. Leider ist der Gasgehalt von 0,7 Ar auch nicht höher als der der auf anderem Weg erhaltenen Ni-Verbindungen.

D.6.1.6. Die leichten Edelgase He und Ne

Kristallzuchtversuche und auch Pulverfällungen mit He und Ne zeigten, daß trotz eines Druckes von 186 bzw. 198 bar kein Gas eingelagert war. Nun ist zwar die Löslichkeit dieser Edelgase in Wasser geringer, die bei den entsprechenden Drücken erreichten Konzentrationen (siehe Tabelle 19 in Abschnitt D.6.1.) sollten aber noch für eine teilweise Füllung ausreichen. Bei einem nächsten Versuch ergab die Analyse der Ne-Verbindung, die 1 3/4 Stunden nach Isolierung der Kristalle angefertigt wurde (Analyse Ne (1) in der Tabelle 20 in Abschnitt D.6.1.2.1.) einen Neongehalt von 0,1. Eine Wiederholung der Analyse am nächsten Tag zeigte den leeren Käfig.Die Analysendaten sind mit in Tabelle 20 aufgenommen. Gerade der letztgenannte Befund wies darauf hin, daß Ne zwar ursprünglich schon eingelagert war, es aber so klein ist, daß es bei Ablassen des Druckes wieder durch die Fenster des Käfigs entweicht. Umgekehrt sollte es sich dann unter Druck wieder

in die Käfige hineinpressen lassen. $CdPt(CN)_6$ wirkt also für die leichten Edelgase als Molekülsieb. Im Abschnitt E wird diese Eigenschaft der Hexacyanoplatinate behandelt.

D.6.2. Die Reihe CH_4 - CF_4 als Testsubstanz für die Käfiggröße

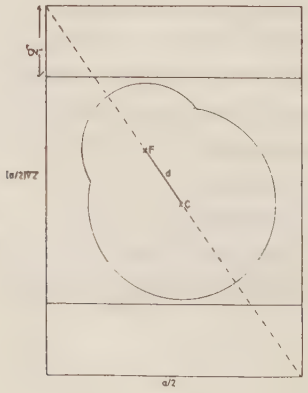
Nachdem sich gezeigt hatte, daß die untere Größe der möglichen Gasmoleküle in den Hexacyanopalladaten und -platinaten mit den leichten Edelgasen bereits erreicht war, erhob sich die Frage, wo die obere Größengrenze der Gasmoleküle anzusetzen sei. Da Xe noch in den Käfig hineinpaßte und Rn als das nächst größere Edelgas radioaktiv ist, mußte man auf andere Systeme zurückgreifen, die leider nicht mehr kugelförmig sind. Es bot sich die Reihe CH_4 - CF_4 an, bei der sukzessive ein H - Atom durch das größere F - Atom ersetzt wird.

D.6.2.1. Theoretische Überlegungen zur Käfig- und Molekülgröße

Die tetraedrischen Moleküle können sich in einem Würfel so ausrichten, daß die F - Atome jeweils in die Ecken des Würfels zeigen. Die Raumdiagonale beträgt $(a/2)\sqrt{3}$, für $CdPt(CN)_6$ also 9,47 Å. Sie kann jedoch von den eingelagerten Molekülen nicht ausgenutzt werden, da diese wegen ihrer endlichen Ausdehnung vorher mit den 3 Å dicken Cyanidstangen in Berührung kommen. Abbildung 18 zeigt zur Verdeutlichung einen (110)-Schnitt durch den Käfig.

Abbildung 18

(110) - Schnitt durch einen Käfig in $CdPt(CN)_6$ mit einem CH_3F - Molekül entlang der Raumdiagonalen ausgerichtet



Berücksichtigt man den v.d. Waalsradius nach Pauling (26) von 1,35 Å für die Fluoratome, so können sich diese mit ihrem Mittelpunkt entlang der Raumdiagonalen auf der Stickstoffseite der Ecke nur auf 3,47 Å nähern, auf der Kohlenstoffseite sogar nur auf 3,49 Å. Dies bedeutet, daß der C-F-Abstand im eingelagerten Molekül nur 1,27 Å betragen darf, wenn das C-Atom in der Mitte der Käfige sitzt. Dieser C-F-Abstand wird jedoch bei keinem der eingelagerten Moleküle verwirklicht. Für die kleineren Moleküle besteht aber die Möglichkeit, ihre Lage aus der Mitte in Richtung der kleineren H-Atome zu verschieben, so daß auch ein größerer C-F-Abstand noch tragbar ist. Die Methylgruppe mit einem v.d. Waalsradius von 2,0 Å kann sich der Ecke mit ihrem C-Atom bis 4,28 Å nähern, so daß beispielsweise für CH_3F entlang der Raumdiagonalen 5,05 Å ausnutzbar sind.

Eine weitere Möglichkeit für ein längliches Molekül, sich im Käfig auszurichten, besteht darin, in die Fenster hineinzuragen. Inwieweit hier eine Ausnutzung der gesamten Käfigbreite von $a/2 = 5{,}47$ Å für $CdPt(CN)_6$ möglich ist, wird durch die Größe der v.d. Waalsradien der Atome, die in die Fenster hineinragen, bestimmt; denn diese dürfen maximal so groß sein, daß sie die 3 Å dicken Cyanidstangen gerade berühren. Je kleiner der Wirtskäfig also ist, desto weniger weit kann ein gegebenes Gastmolekül in die Fenster ragen. Hieraus ergibt sich ein Abstand x, den ein Atomkern mindestens vom Käfigrand besitzen muß. Ob ein Molekül sich in die Fenster stellen kann, wird also durch die beiden Abstände x_1 und x_2, die die beiden Atomkerne vom Käfigrand einnehmen müssen, und dem interatomaren Abstand d bestimmt. $x_1 + x_2 + d$ müssen kleiner als a/2 sein. Zur Verdeutlichung zeigt Abb. 19 einen Schnitt durch einen $CdPt(CN)_6$ - Käfig, in dem ein CH_3F-Molekül so ausgerichtet ist, daß es in die Fenster zeigt. In Tabelle 24 ist die Größe $x_1 + x_2 + d$ für das Wirtsgitter $CdPt(CN)_6$ zusammen mit den Molekülgrößen in der Reihe CH_4 - CF_4 aufgeführt. Für das Molekül CH_2F_2 ist hierbei der F-F - Abstand entscheidend.

Abbildung 19

(100) - Schnitt durch einen Käfig in $CdPt(CN)_6$ mit einem CH_3F-Molekül in die Fenster zeigend

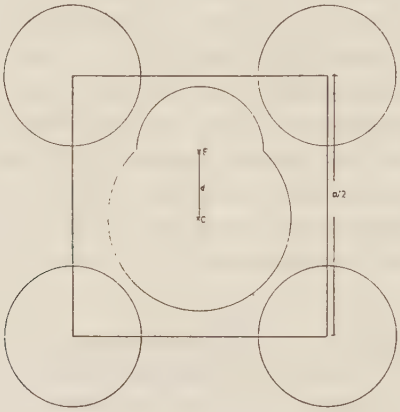


Tabelle 24

Größe der Moleküle CH_xF_y

Molekül	Durchmesser lange Achse [Å]	Durchmesser kurze Achse [Å]	$x_1 + x_2 + d$ für $CdPt(CN)_6$ [Å]
CH_4	4.0		4,00
CH_3F	4,74	4,0	4,95
CH_2F_2	4,90	4,26	4,93
CHF_3	5,19	4,87	5,20
CF_4	5,34		5,91

Man hat also als Größen die Raumdiagonale und die Flächendiagonale von 4,73 Å, die die Grenze für ein kugelförmiges Molekül angibt und die Käfiglänge 5,47 Å für ein Hineinragen in die Fenster des Käfigs. Betrachtet man nun die Molekülgrößen, so zeigt

sich, daß CF_4 mit einer C-F-Bindungslänge von 1,32 Å (27) nach diesen Berechnungen nicht in den Käfig paßt. Es ist allerdings zu bemerken, daß die angenommenen Radien von 1,5 Å für die Cyanidgruppe und 1,35 Å für Fluor relativ ungenau sind und eine Verkleinerung beider Radien um 0,02 Å den möglichen C-F-Abstand bereits auf 1,32 Å ansteigen läßt. Nun könnte sich CF_4 entlang den Raumdiagonalen ausrichten. Sicher hat es aber keine Bewegungsfreiheit.

Für die CH-Bindung beträgt der C-H-Abstand 1,09 Å. Für den v.d. Waals-Radius des H gibt Pauling 1,1 - 1,3 Å an, für den der Methylgruppe und Methylengruppe 2,0 Å. Da sich die verwendeten Gase vom CH_4 ableiten, erscheint es sinnvoll, den v.d.Waals-Radius aus der Methylgruppe zu berechnen. Das CH_4-Molekül hätte dann als Kugel den Durchmesser 4,0 Å; im CH_3F beträgt der C-F-Abstand 1,39 Å (27). Es ist nicht mehr kugel- sondern eiförmig. Ebenso eiförmig ist CHF_3 mit einem C-F-Abstand von 1,33 Å. In CH_2F_2 schließlich hat man eine Kugel mit Ausstülpungen. Hier beträgt der C-F-Abstand 1,36 Å. Die errechneten Molekülgrößen sind in Tabelle 23 zusammengefaßt. Bei freier Rotation der Moleküle sollte sich also nur CH_4 einlagern lassen. CH_3F ist mit 4,74 gegenüber 4,73 Å genau an der Grenze. Die restlichen Moleküle sollten sich nur noch einlagern lassen, wenn sie sich etwas im Käfig ausrichten, also in ihrer freien Rotation behindert sind. Dies sollte zwangsläufig dazu führen, daß die Moleküle in geringerem Maß eingelagert werden. Die Einschränkung der Beweglichkeit ist nun umso größer, je größer das Molekül ist. Während für CH_2F_2 bei Ausrichtung entlang den Raumdiagonalen trotz größeren C-F-Abstands noch ein Ausweichen in Richtung der H-Atome möglich ist, sollte das bei CHF_3 wegfallen. Dieses kann sich wie CF_4 nur bei leichter Stauchung ohne Bewegungsfreiheit entlang den Raumdiagonalen ausrichten. Man sollte deshalb erwarten, daß CH_4 am besten in die Käfige geht, CH_3F schon schlechter, noch weniger CH_2F_2. Zu CHF_3 sollte dann ein größerer Abstand sein. CF_4 schließlich sollte sich nicht mehr einlagern lassen, da für dieses auch das Hineinragen in die Fenster wegfällt.

D.6.2.2. Einbeziehung der Löslichkeit

Die vorgenannten Abstufungen sollten gelten, wenn alle Gase in gleicher Konzentration in Wasser vorliegen. Wie Tabelle 25 zeigt, unterscheidet sich die Konzentration der Gase in der Lösung unter Einbeziehung der Löslichkeit und des Druckes um den Faktor 44.

Tabelle 25

Löslichkeit der Gase in der Reihe CH_4 - CF_4
(In Klammern: Bezugstemperatur in °C)

Gas	Molekular-gewicht	Dichte kg/m^3	Löslichkeit in mmol/l H_2O	Druck bar	Konzentration in mmol/l H_2O
CH_4	16,04	0,67 (15°)	1,4	190	273
				165	237
CH_3F	34,03	0,57 (20°)	28,1	33	928
				25	703
CH_2F_2	52,02			18	
CHF_3	70,01	2,94 (15°)	12,9	40	508
CF_4	88,01	3,67 (15°)	0,15	135	21

Nimmt man CH_4 als Standard, da es der Größe nach gut in die Käfige passen müßte, so ist die CHF_3-Konzentration in der Lösung doppelt so hoch, für CH_3F sogar fast viermal so hoch. Schlecht liegen die Verhältnisse lediglich für CF_4 mit einem Zwölftel. Hier kann man also bei einer CH_4-Füllung von 2,0 nur eine Füllung von 0,17 erwarten. Da die Einschlußkurve über die Gaskonzentration eine Sättigungskurve darstellt, ist diese Betrachtung allerdings eine starke Vereinfachung. Die anderen Gase sollten jedoch, wenn keine Größenprobleme auftreten, ebenso eine Füllung von 2 erzielen. Wenn man davon ausgeht, daß die Löslichkeit der Gase gemäß dem Henry'schen Gesetz auch bei hohen Drücken noch proportional dem Druck ist, kann man soviel sagen, daß die angebotene Menge CHF_3 sicher größer ist als die Menge CH_4. Wenn CHF_3 trotzdem bedeutend weniger in die Käfige hineingeht, so ist das auf die Größe der Moleküle zurückzuführen. Deshalb sollten sich die reinen Größenabstufungen etwas verschieben. Der Abstand von CH_4 zu CH_3F sollte sich verkleinern, der von CHF_3 zu CF_4 jedoch stark vergrößern.

Zu bedenken ist allerdings auch der Einfluß der Hydrophilie. Es mag sein, daß das hydrophobe CH_4 lieber in den Käfig geht als die besser löslichen Gase. Dann müßte das CF_4 ebenfalls gut hineingehen und das besonders gut lösliche CH_3F sollte nur in sehr geringem Maß eingelagert werden. Hiernach müßte der Abstand zwischen CH_4 und CH_3F groß sein.

D.6.2.3. Experimentell erzielte Gasgehalte und Nachweis

D.6.2.3.1. Analysen und Dichten

Aus den Analysendaten und Dichten ergeben sich folgende Gasgehaltsabstufungen:

$$CdPt(CN)_6 \cdot 2 \quad CH_4$$
$$\cdot\ 1{,}9\ CH_3F$$
$$\cdot\ 1{,}3\ CH_2F_2$$
$$\cdot\ 0{,}5\ CHF_3$$
$$\cdot\ 0 \quad CF_4 \quad .$$

Die experimentellen und berechneten Analysen und Dichten sind in Tabelle 26 zusammengestellt.

Tabelle 26

Analysendaten und Dichten bei den Clathraten mit CH_xF_y als Gastmolekül

Verbindung	Analysendaten [%]						Dichte [10^3kg/m^3]	
	experimentell			berechnet				
	N	C	H	N	C	H	exp.	ber.
$CdPt(CN)_6 \cdot 2\ CH_4$	16,76	19,40	1,64	16,95	19,38	1,63	2,49	2,50
$CdPt(CN)_6 \cdot 1{,}9CH_3F$	15,94	17,72	1,15	15,91	17,96	1,09	2,65	2,66
$CdPt(CN)_6 \cdot 1{,}3CH_2F_2$	15,78	16,43	0,62	15,82	16,51	0,49	2,65	2,67
$CdPt(CN)_6 \cdot 0{,}5CHF_3$	16,78	15,65	0,18	16,86	15,66	0,10	2,51	2,53
$CdPt(CN)_6 \cdot 0\ CF_4$	17,86	15,52	0,15	18,15	15,55	0	2,36	2,35
$ZnPt(CN)_6 \cdot 1{,}1CH_3F$	18,50	18,76	0,67	18,51	18,78	0,73		

D.6.2.3.2. Massenspektren

Auch die Massenspektren (siehe auch Abschnitt D.8.1.) zeigen deutlich, daß sich die Gase einbauen lassen und erst z.B. bei Zerreiben der Substanz freigesetzt werden können. Bei Raumtemperatur ist absolut nichts davon nachweisbar. Hier wurden allerdings bei $CdPt(CN)_6.CF_4$ auch in ganz geringem Maß die Peaks von CF_4 gefunden.
Es scheint also doch ein wenig CF_4 eingebaut worden zu sein, nur ist dessen Menge so gering, daß sie weder analytisch noch von den Dichten her gefunden werden konnten.

D.6.2.3.3. IR - Spektren

Auch das IR-Spektrum des CF_4-Clathrats unterscheidet sich nicht von dem des leeren $CdPt(CN)_6$. Bei den anderen Clathraten jedoch tauchen hier neue Banden auf. Am stärksten sind hiervon die Banden im C-F-Bereich zu sehen, die bei der CHF_3-Verbindung sogar zu einer der intensivsten Banden des Spektrums werden, obwohl hier der Gasgehalt nur 0,5 beträgt. Man sollte also beim CF_4-Clathrat auch bei ganz geringen Gehalten hier eine Bande finden, da dort ein zusätzliches Fluoratom vorliegt. Das ist jedoch nicht der Fall. Der CF_4-Gehalt muß also auch nach diesem Befund äußerst gering sein. Abbildung 20 zeigt die von den Clathraten erhaltenen IR-Spektren in Nujol und Hostaflon. Die C-H-Banden sind allerdings sehr schwach und nur durch eine Ordinatendehnung gut sichtbar gemacht.

D.6.2.3.4. Diskussion

Es hat sich gezeigt, daß die experimentell gefundenen Abstufungen in den Gasgehalten den theoretisch vorhergesagten entsprechen. Die Größenkonzeption war also richtig. Die Daten zeigen eindeutig, daß ein Molekül nur dann gut in die Käfige paßt, wenn es in diesem frei beweglich ist. Je größer die Einschränkung in der freien Rotation ist, desto schlechter lassen sich die Gasmoleküle einbauen. Wenn der geringfügige Unterschied zwischen CH_4 und CH_3F als signifikant angesehen wird, wird CH_3F weniger eingebaut als CH_4, obwohl seine Konzentration in der Lösung fast viermal so groß ist.

Abbildung 20 a

IR-Spektren von

$CdPt(CN)_6$

$CdPt(CN)_6 \cdot CH_4$

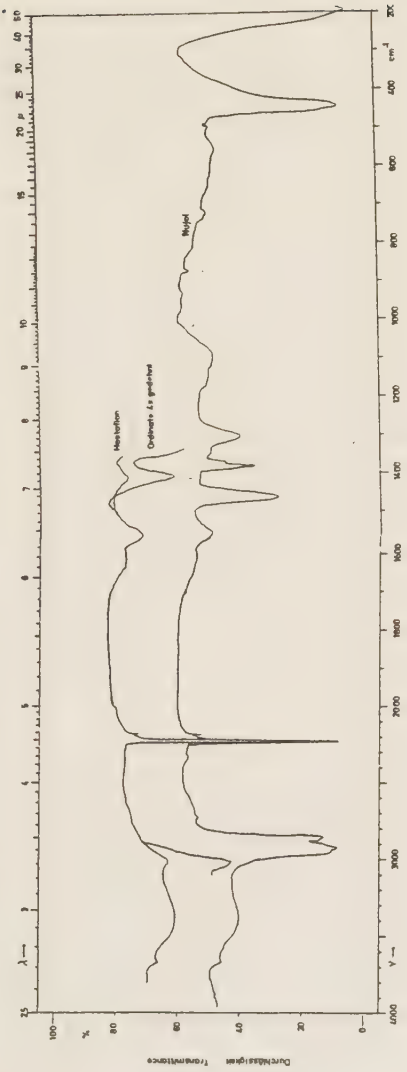
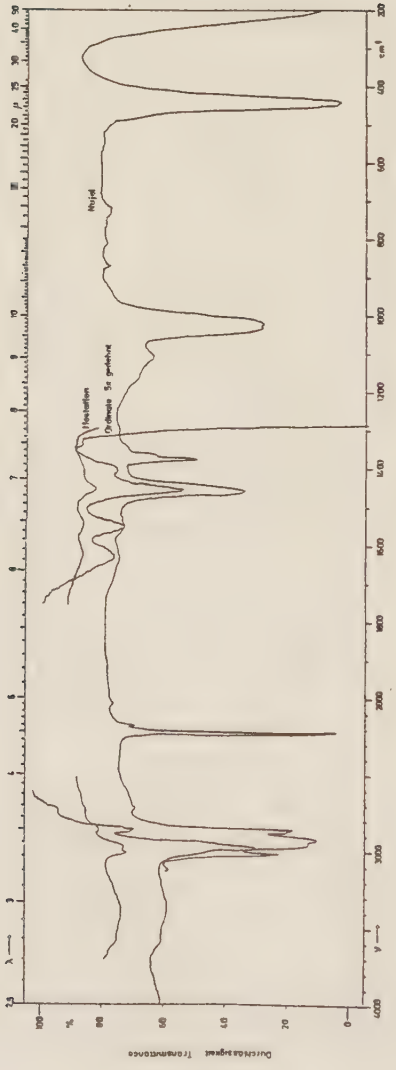


Abbildung 20 b

IR-Spektren von

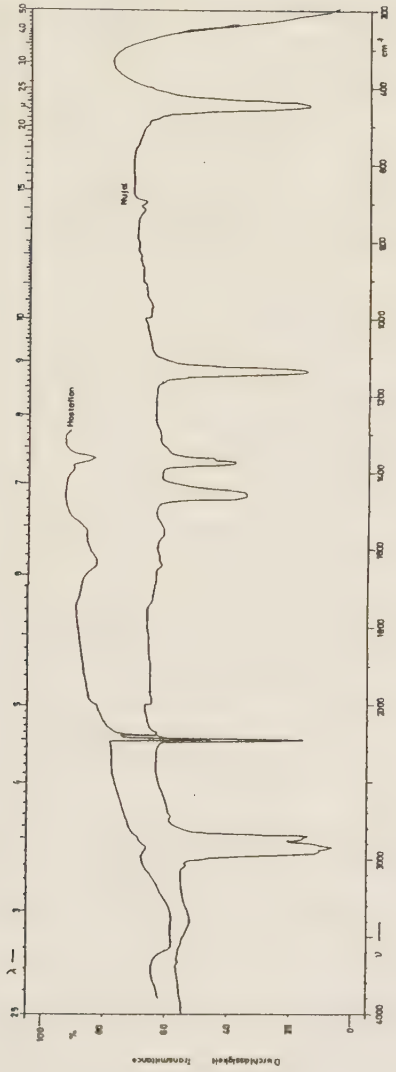
$CdPt(CN)_6 \cdot CH_3F$



$CdPt(CN)_6 \cdot CH_2F_2$

Abbildung 20 c

IR-Spektrum von $CdPt(CN)_6 \cdot CHF_3$



Das eine Fluoratom reicht aus, um die freie Rotation zu behindern. Das CH_3F hat deshalb eine größere Tendenz in der Lösung zu bleiben, wo es ungehindert ist. Offensichtlich ist der Energiegewinn beim Einbau in den Käfig nicht groß genug, um den Entropieverlust auszugleichen; denn das CH_4-Molekül kann in jeder Ausrichtung von einem entstehenden Käfig eingeschlossen werden, während für das CH_3F-Molekül ein gewisses Maß an Ausrichtung erforderlich ist. Je größer das Molekül nun wird, desto wichtiger wird diese Ausrichtung. Beim CF_4 schließlich stehen nur einige wenige Moleküle richtig und werden eingeschlossen. Wie schon vorne erwähnt (Abschnitt D.6.3.1.), ist es auch rechnerisch zu groß. Der Unterschied in den langen Achsen von 4,74 Å bei CH_3F und 4,90 Å bei CH_2F_2 ist nicht besonders groß. Deshalb sollte bei Verwendung eines kleineren Käfigs hier der Gehalt an CH_3F in die Größenordnung von dem Gehalt an CH_2F_2 bei $CdPt(CN)_6$ kommen. Um das auszuprobieren, wurde eine Pulverfällung mit $ZnPt(CN)_6$ unter 25 bar CH_3F angesetzt. $ZnPt(CN)_6$ hat mit einer Achse von 10,574 Å einen Käfigdurchmesser von 4,48 Å und ist somit um 0,25 Å kleiner als $CdPt(CN)_6$. Der Unterschied zwischen CH_3F und CH_2F_2 beträgt zwar nur 0,16 Å, CH_2F_2 besitzt aber mit seinen 2 F-Atomen 2 Ausstülpungen und ist somit weniger symmetrisch als CH_3F. Der Druck konnte nur auf 25 bar erhöht werden, da nicht mehr Gas vorhanden war. Tatsächlich wurden nur 1,1 CH_3F gefunden, also eindeutig weniger. Dieser Befund scheint ein letzter Beweis für die Gültigkeit des Größenkonzepts zu sein.

Ein Einfluß der Hydrophilie der Moleküle kann nach diesen Ergebnissen nicht sehr groß sein. Wenn er vorhanden ist, wird er durch die Löslichkeit und somit größere Konzentration ausgeglichen.

D.6.3. Zweiatomige Moleküle

Tabelle 27 gibt einen Überblick über die Löslichkeit der zweiatomigen Gase in mmol/l H_2O und zeigt als Vergleichsgröße die daraus bei den verschiedenen Drücken berechneten Konzentrationen in mmol/lH_2O. Da hier von der Molekülgröße her keine obere Grenze gesetzt ist, kann man bei H_2, N_2, O_2 und CO bei völligem Umsatz

eine Füllung von 2 Gas erreichen. Lediglich bei NO sollten nur 1 NO erreichbar sein. Tatsächlich verhalten sich diese Clathrate jedoch sehr unterschiedlich, so daß sie getrennt behandelt werden sollten.

Tabelle 27

Löslichkeit mehratomiger Moleküle

Gas	Molekular-gewicht	Dichte bei 15°C [kg/m³]	Löslichkeit bei 20°C in mmol/lH_2O	Druck [bar]	Konzentration in mmol/l H_2O
H_2	2,0158	0,084	0,725	165	120
N_2	28,0134	1,17	0,624	200	125
O_2	31,9988	1,34	1,255	195	245
			0,924	175	220
CO	28,0104	1,17	0,924	148	137
				171	158
NO	30,0061	1,25	1,884	29	54
CO_2	44,0098	1,85	35,163	58	2039
				50	1758
				10	352
N_2O	44,0128	1,85	25,203	55	1386
				10	252
H_2S	34,08	1,44	103,832	19	1973
CH_3Cl	50,49	2,12	140,326	5	702
SF_6	146,05	6,18	0,04	15	1

D.6.3.1. Wasserstoff: Molekülsieb

Bei dem angesetzten Versuch mit 165 bar H_2 sollte gerade noch eine völlige Füllung möglich sein. Das Molekül ist jedoch sehr klein, so daß hier gleich die Frage nach der Fenstergröße und ein eventuelles Entweichen des Gases in Betracht gezogen wurde. Das Gas wurde relativ schnell innerhalb einer Stunde aus dem Autoklaven abgelassen. Die isolierten Kristalle erreichten eine Kantenlänge bis 2,2 mm, waren jedoch fast alle gesprungen. Um von dem wahrscheinlich entweichenden Gas noch etwas festzustellen, wurden einige Kristalle 3/4 Stunden an der Luft getrocknet und dann sofort ein Massenspektrum ohne Erhitzen oder Verreiben angefertigt, so daß nur ein aus den Kristallen entweichendes Gas nachgewiesen werden konnte. Tatsächlich wurde hier

Wasserstoff gefunden. Es war also eindeutig H_2 in den Kristallen. Dieser entweicht jedoch wieder. Das System $CdPt(CN)_6$ wirkt also für H_2 als Molekülsieb und soll daher in Abschnitt E. näher behandelt werden.

D.6.3.2. N_2 und CO

Bei den verwendeten Drücken sollten auch hier noch völlige Füllungen möglich sein. Mit Stickstoff wurden neben $CdPt(CN)_6$ auch Kristallzuchtversuche mit $HgPt(CN)_6$, $CuPt(CN)_6$ und $ZnPd(CN)_6$ angesetzt. Die erhaltenen $CdPt(CN)_6$-Clathratkristalle erreichten eine Größe von 1,5 mm Kantenlängen. Die $HgPt(CN)_6.xN_2$-Kristalle hatten zwar Kantenlängen bis 0,9 mm, wiesen aber wieder die ausgefressenen Flächen auf. Die $CuPd(CN)_6$-Viellinge erreichten Grössen bis 5 mm. Von $ZnPd(CN)_6$ waren wegen der großen Löslichkeit nur so wenig Kristalle da, daß keine Analyse angefertigt werden konnte. Ein Massenspektrum, das durch Zerreiben des Clathrats angefertigt wurde, bewies jedoch eindeutig, daß auch hier viel Stickstoff eingelagert wurde.
Die Kristalle von $CdPt(CN)_6.CO$ waren kleiner und verwachsen.

D.6.3.2.1. Analysen

Die Analysendaten sind in Tabelle 28 zusammengefaßt. Die maximal mögliche Füllung von 2,0 wurde mit 1,0 für CO und 0,9 für N_2 nur zur Hälfte erreicht. Wie man sieht, ist das Wirtssystem für die eingelagerte N_2-Menge nicht von Bedeutung, was bei der Größe des N_2-Moleküls auch nicht zu erwarten war. Unklar ist, weshalb in $ZnPt(CN)_6$ nur 0,6 CO eingelagert war, obwohl hier der Druck von 171 bar angewendet wurde.

Tabelle 28

Analysendaten bei den N_2- und CO - Clathraten

Verbindung	Gas-druck [bar]	Analysendaten in % experimentell N	C	H	berechnet N	C	H
$HgPt(CN)_6.0,9N_2$	200	18,87			18,93		
$CdPt(CN)_6.0,9N_2$	200	22,33	14,75	0,31	22,35	14,74	0
$CuPt(CN)_6.0,9N_2.2H_2O$	195	22,81	15,33	1,01	22,95	15,14	0,85
$CdPt(CN)_6.1,0CO$	148	16,95	16,93	0,45	17,10	17,10	0
$ZnPt(CN)_6.0,6CO$	171	19,46	18,32	0,21	19,39	18,29	0

D.6.3.3. Sauerstoff

Auch bei Sauerstoff sollte der angewendete Druck eine völlige Füllung erlauben. Hier drängt sich besonders der Vergleich mit Ar auf, da zu gleicher Löslichkeit und Größe auch ähnliche Dichte und ähnliches Molekulargewicht kommen. Hiernach sollten 1,5 O_2 möglich sein.

D.6.3.3.1. Analysen

Trotzdem zeigen hier die Analysen, daß nur eine Füllung von höchstens 1 erreicht wurde.
Hier ist zu den Analysen zu bemerken, daß der Sauerstoff hier als Differenz zwischen Molekulargewicht der leeren Verbindung und dem aus dem C - und N - Gehalt errechneten Molekulargewicht bestimmt wird. Gegenüber einem Molekulargewicht von 463,596 für $CdPt(CN)_6$ ist das Gewicht von Sauerstoff von 31,999 relativ gering, so daß die Analysen mit großer Ungenauigkeit behaftet sind. Ein Gasunterschied von O,2 äußert sich in den Analysen auch nur in einem Unterschied von O,2 %, was man gerade noch als Fehler in den Analysen annehmen kann. Hinzu kommt, daß,bei einem Blindwert von O,1 - O,2 % für den Wasserstoffgehalt, auch durch Wasser Sauerstoff vorgetäuscht werden kann oder umgekehrt.
Die Analysen sind in Tabelle 29 zusammengefaßt.

Tabelle 29

Analysendaten der O_2 - Clathrate

Verbindung	Analysendaten in % experimentell			berechnet		
	N	C	H	N	C	H
$MnPt(CN)_6.O,3\ O_2$	20,19	17,46	O,07	20,21	17,33	O
$ZnPt(CN)_6.O,3\ O_2$	19,67	17,05	O,41	19,72	16,91	O
$CdPt(CN)_6.1,0\ O_2$(1)	16,97	14,45	O,08	16,96	14,54	O
$CdPt(CN)_6.O,7\ O_2$(2)	17,08	15,35	O,19	17,29	14,83	O
$CdPt(CN)_6.O,5\ O_2$(3)	17,44	15,15	O,05	17,52	15,03	O

Bei dem Kristallzuchtversuch mit $CdPt(CN)_6.O_2$, an dem auch eine magnetische Messung vorgenommen wurde, auf die im Abschnitt D.8.3.3.2. näher eingegangen wird, wurden 3 Analysen angefertigt:

Eine sofort, eine nach 1/2 Jahr und eine nach 2 1/2 Jahren. Alle drei Werte sind in der Tabelle angegeben. Eine gleichzeitig mit der zweiten Analyse vorgenommene Dichtebestimmung ergab einen Gehalt von 0,5 O_2. Wie man sieht, scheint der O_2-Gehalt abzunehmen, allerdings äußerst langsam. Möglicherweise ist man mit dem System $CdPt(CN)_6.O_2$ gerade an der Grenze zum Molekülsieb. Betrachtet man die Größe des Sauerstoffmoleküls, so kommt man bei einem O-O - Abstand von 1,2 Å mit dem v.d. Waals-Radius des O nach Pauling auf eine Länge von 4 Å und eine Dicke von 2,8 Å. Dem steht der Fensterdurchmesser von 2,4 Å bei $CdPt(CN)_6$ gegenüber. Nicht erklärlich ist aber, wieso man bei $MnPt(CN)_6$ und $ZnPt(CN)_6$, die allerdings als Pulver gefällt wurden, nur Gehalte von 0,3 fand. Nimmt man für $ZnPt(CN)_6$ und $MnPt(CN)_6$ eine Kristallgröße von etwa 10 µ an, so beträgt hier das für die Ausgasung sicher wichtige Verhältnis von Oberfläche zu Volumen 100 mm^{-1} im Vergleich zu etwa 1 bei den $CdPt(CN)_6.O_2$ - Kristallen und die mittlere Entfernung vom Mittelpunkt zum Rand wird ebenfalls um den Faktor 100 verkürzt. Die große Oberfläche und die kurzen Diffusionswege begünstigen zwar einerseits bei $ZnPt(CN)_6$ und $MnPt(CN)_6$ die Entgasung, andererseits weist jedoch $ZnPt(CN)_6$ ein um 0,18 Å kleineres Fenster auf, so daß die Ausgasung trotzdem nicht mehr stattfinden sollte. Zudem wurden die Analysen direkt nach der Isolierung angefertigt. Beim paramagnetischen Mangan läßt sich der geringe Gehalt noch mit ungünstigen Wechselwirkungen der beiden paramagnetischen Stoffe erklären, für Zn fällt dies jedoch weg.

D.6.3.4. Stickstoffmonoxid

D.6.3.4.1. Besonderheiten der Darstellung

Da NO mit Sauerstoff sofort zu NO_2 reagiert, wurden hier die Gele nochmals evakuiert und mit Stickstoff belüftet, bevor der NO-Druck auf sie gepreßt wurde. Der angewendete Druck betrug 29 bar. Die Kristallisation fand dabei nicht im Trockenschrank bei 34° C statt, sondern bei Raumtemperatur, da NO thermodynamisch instabil ist und bei hohen Drücken bei 30 - 50° C nach

$$3\ NO \rightleftharpoons N_2O + NO_2$$

disproportioniert.

D.6.3.4.2. Beobachtungen bei der Isolierung

Beim Gasablassen war das Gas zunächst farblos und färbte sich dann braun, was zeigte, daß das NO noch nicht zersetzt war. Die farblosen Kristalle erreichten eine Größe bis 1,5 mm und hatten meist auf der Oberfläche Sprünge entlang den (100) - Ebenen; teilweise sprangen sie nach einiger Zeit auseinander. Nach einigen Stunden färbte sich die Atmosphäre in den Präpariergläschen braun. Es war also NO aus den Kristallen entwichen und hatte mit dem Luftsauerstoff zu NO_2 reagiert. Auch nach Beseitigung des NO_2 bildet sich neues nach und langsam färben sich die Kristalle gelb. Es wird also auch in den Kristallen NO_2 gebildet. Dies kann durch Reaktion der NO-Moleküle mit von außen eindringendem Sauerstoff geschehen.

Jedenfalls scheint auch für NO das System $CdPt(CN)_6$ als Molekülsieb zu wirken. Hierfür sprechen auch die Beobachtungen bei einem Versuch, der 10 Monate bei Raumtemperatur zur Kristallisation gestanden hatte. Hier schien die Disproportionierung des NO auch bei RT stattgefunden zu haben; denn der Druck im Autoklaven war auf 15 bar gesunken und beim Ablassen des Gases wurde kaum noch Gelbfärbung beobachtet. Da derselbe Autoklav vorher mit Ne unter höheren Drücken dicht war, ist die Druckabnahme auch physikalisch nicht zu erklären. Hier war also nur noch ein sehr geringer Partialdruck an NO vorhanden. Da die Kristalle jedoch innerhalb der ersten Wochen entstehen, war zu Beginn der NO-Druck noch hoch und entsprechend sollten die Kristalle denselben Gehalt und dasselbe Verhalten wie die nach 8 Wochen isolierten Kristalle zeigen, wenn es sich um ein stabiles Clathrat handelt. Tatsächlich war dies jedoch nicht der Fall. Die Kristalle waren zwar auch farblos, sie blieben es aber auch, und auch die Atmosphäre im Präparateglas zeigte keine Braunfärbung. Lediglich nach 3 Tagen wurde eine ganz schwache Gelbfärbung der Kristalle festgestellt. Sie enthielten also nur noch sehr wenig NO. Da sich das NO beim Stehenlassen zersetzte, nahm der NO - Partialdruck im Autoklaven ab, deshalb entwich wieder NO aus den Kristallen, bis die dem neuen NO-Druck entsprechende Füllung erreicht war.

D.6.3.4.3. Analyse

Eine am Tag nach der Isolierung durchgeführte Analyse ergab mit

18,89 % N (berechnet 19,02)
15,05 % C (" 15,06)
0,31 % H

einen Gehalt von 0,5 NO.
Auf eine magnetische Vermessung der Kristalle soll in Abschnitt D.8.3.3.3. eingegangen werden.

D.6.4. Dreiatomige Moleküle

Tabelle 27 (Abschnitt D.6.3.) gibt einen Überblick über die Löslichkeit der dreiatomigen Moleküle H_2S, CO_2 und N_2O und die bei den Versuchen verwendeten Drücke.
Wie man sieht, sind alle sehr gut löslich. Trotzdem muß man wegen des unterschiedlichen Verhaltens das gewinkelte Molekül H_2S und die linearen Moleküle CO_2 und N_2O getrennt behandeln.

D.6.4.1. H_2S

D.6.4.1.1. Besonderheiten

Hier ist Cd^{2+} als Kation nicht verwendbar, da unter den erforderlichen Bedingungen das Cd als CdS gefällt wird. Deshalb wurde hier auf das Wirtssystem $MnPt(CN)_6$ zurückgegriffen, von dem man auch noch recht gute Kristalle erhält. Das Löslichkeitsprodukt von MnS ist so groß, daß es in saurer Lösung für eine Fällung nicht ausreicht. Das verwendete $MnCl_2$ war 0,5 m an HCl. Es wurden bei einem Druck von 19 bar hellblaugrüne Kristalle bis zu einer Größe von 0,7 mm erhalten.

D.6.4.1.2. Nachweis des Clathrats

D.6.4.1.2.1. Qualitativer Nachweis des Clathrats

Ein einfacher qualitativer Nachweis des Clathrats ist das Zerreiben der luftgetrockneten Kristalle im Mörser. Hierbei verlieren die zunächst geruchlosen Kristalle H_2S, was sofort an einem intensiven Geruch zu erkennen ist.
Ebenso läßt sich H_2S im Massenspektrum bei Verreiben sofort in großer Menge nachweisen.

D.6.4.1.2.2. Analyse

Auch die Analyse zeigt deutlich, daß der Einschluß des H_2S-Moleküls gelungen ist.
Die Analysenwerte zeigen einen H_2S-Gehalt von 1,6:

18,08 % N	(berechnet	18,24 %)
15,54 % C	("	15,64 %)
0,78 % H	("	0,70 %)
10,91 % S	("	11,14 %) .

H_2S ließ sich also einwandfrei einlagern, was bei seiner Größe und der hohen Konzentration auch zu erwarten war.
Der Käfigdurchmesser beträgt bei $MnPt(CN)_6$ 4,60 Å. Für H_2S errechnet sich aus den S-H-Bindungslängen von 1,34 Å und dem H-S-H-Winkel von 92,3° ein H-H-Abstand von 1,93 Å und somit mit einem v.d. Waals-Radius von 1,3 Å für H eine lange Achse von 4,53 Å. Es sollte bei der hohen Konzentration in der Lösung also eine völlige Füllung erreicht werden. Daß dies nicht der Fall ist, liegt vermutlich daran, daß H_2S in der Lösung Wasserstoffbrücken bilden kann, im Käfig aber nicht.
Nach längerem Stehenlassen wurden die Kristalle trüb, vermutlich durch Eindringen von Sauerstoff, der zu folgender Reaktion führt:

$$2H_2S + O_2 \longrightarrow 2H_2O + 2S \ .$$

D.6.4.2. CO_2 und N_2O

CO_2 und N_2O sind, wie Tabelle 27 in Abschnitt D.6.3. zeigt, sehr gut löslich. Deshalb wurde neben den Versuchen mit 58 und 50 bar bei CO_2 und 54 bar bei N_2O noch jeweils ein Versuch mit 10 bar angesetzt, bei dem die Konzentration des Gases in der Lösung den restlichen verwendeten Gasen entsprach.

D.6.4.2.1. Beobachtungen bei der Isolierung

Die isolierten Kristalle erreichten zwar mit Kantenlängen bis zu 3 mm (für $CdPt(CN)_6$ bei 58 bar CO_2) eine beachtliche Größe, waren aber alle gesprungen. Aus den Sprüngen sah man bei der Isolierung noch das Gas herausperlen. Es zeigte sich aber eindeutig, daß die hohen Drücke wegen der guten Löslichkeit der Gase ungeeignet waren. Die bei den höchsten Drücken isolierten Kristalle waren total trüb

und wegen der vielen Sprünge fast zerbröckelt. Die Kristalle, die bei 10 bar Gasdruck gewachsen waren, hatten zwar auch noch viele Sprünge, waren aber nicht mehr total zerbröckelt und auch nicht trüb. Obwohl die Löslichkeit von CO_2 noch größer ist als die von N_2O, waren die CO_2-Kristalle schöner und weniger gesprungen.

D.6.4.2.2. Analysen

Analytisch wurden für die Gase nur Gehalte von 0,1 - 0,2 gefunden (siehe Tabelle 30).

Tabelle 30

Analysendaten der CO_2- und N_2O - Clathrate

Verbindung	Gas-druck	Analysendaten in % experimentell			berechnet		
		N	C	H	N	C	H
$CdPt(CN)_6.0,1N_2O$ $.0,3H_2O$	55	18,12	15,27	0,14	18,34	15,22	0,13
$CdPt(CN)_6.0,1N_2O$	10	18,45	15,57	0,27	18,56	15,40	0
$CdPt(CN)_6.0,15CO_2$	58	17,88	15,69	0,32	17,87	15,71	0
$CdPt(CN)_6.0,15CO_2$	50	17,91	15,59	0,41	17,87	15,71	0
$CdPt(CN)_6.0,2\ CO_2$	10	17,73	15,73	0,16	17,79	15,76	0

D.6.4.2.3. Diskussion

Um diese Befunde zu erklären, muß man erst einmal die Größe der Moleküle betrachten (27). In CO_2 beträgt der C-O-Abstand 1,15 Å, in N_2O der N-N-Abstand 1,13 Å und der N-O-Abstand 1,19 Å; addiert man hierzu die v.d. Waals-Radien nach Pauling (26), die 1,40 Å für O und 1,5 Å für N betragen, so kommt man auf Molekülängen von 5,10 Å für CO_2 und 5,22 Å für N_2O. Diese Moleküle lassen sich also nur einbauen, wenn sie sich entlang der Raumdiagonalen ausrichten oder sich in die Fenster stellen. Selbst entlang der Raumdiagonalen wird es hier sehr knapp. Bei einem Krümmungsradius von 1,4 Å für O sollten für CO_2 entlang der Raumdiagonalen 5,18 Å ausnutzbar sein, für N_2O, das auf der einen Seite den Stickstoff mit 1,5 Å Krümmungsradius hat, sogar nur 5,17 Å. Demnach sollte CO_2 entlang der Raumdiagonalen noch hineinpassen,

N_2O gerade nicht mehr. Eine Verringerung der v.d. Waals-Radien um weniger als 0,02 Å läßt N_2O aber bereits hineinpassen. Sicher sitzen jedoch alle beide entlang der Raumdiagonalen äußerst streng ausgerichtet und ohne große Bewegungsfreiheit. Deshalb werden sie wie CHF_3 nur in geringem Maß eingebaut. Während aber bei CHF_3 alle Raumdiagonalen gefüllt werden, richten sich diese stangenförmigen Moleküle entlang einer Raumdiagonalen aus. Man könnte sich vorstellen, daß sie, wenn sie versuchen, sich aus dieser herauszudrehen, das Gitter Scherkräften aussetzen, die es nicht verträgt. Deshalb springen die Kristalle. Da das CO_2-Molekül kürzer als das N_2O-Molekül ist, sind hier die Kristalle noch besser.

D.7. Moleküle, mit denen keine Clathrate erhalten werden

Bei einigen Molekülen blieben die Versuche, Clathrate herzustellen, erfolglos.

D.7.1. Methylchlorid

Der Versuch, die Reihe CH_4 - CF_4 durch Einbeziehung der Chloride zu erweitern, schlug fehl. CH_3Cl ließ sich bei einer Pulverfällung nicht einlagern, obwohl bei einer Löslichkeit von 140,3 mmol pro 1 H_2O und einem Druck von 5 bar eine Konzentration erreicht wurde, die der des CH_3F bei der Fällung als $ZnPt(CN)_6$-Clathrat entsprach (Konzentration in mmol/l H_2O 702 für CH_3Cl, 703 für CH_3F). Eine Berechnung der Molekülgröße läßt dies auch erwarten. Bei einer C-Cl-Bindungslänge von 1,77 Å und einem v.d. Waals-Radius des Cl von 1,8 Å werden die Werte für ein Hineinragen in die Fenster oder eine Ausrichtung entlang den Raumdiagonalen weit überschritten.

D.7.2. Schwefelhexafluorid

Als kleinstmögliches oktaedrisches Molekül bietet sich SF_6 an. Dieses besitzt einen S-F-Abstand von 1,56 Å. Setzt man für den v.d. Waals-Radius des F wieder 1,35 Å an, so erhält man eine Länge von 5,82 Å, die das Molekül beansprucht, wenn es in die Fenster ragt. Da der Krümmungsradius des Fluors mit 1,35 Å relativ gering ist, wäre es hier prinzipiell möglich, daß SF_6 so eingeschlossen wird, daß die Fluoratome ein Stück aus den Fenstern

in den Nachbarkäfig ragen. Dieser müßte dann natürlich frei sein, so daß sich hier als Maximalzusammensetzung $CdPt(CN)_6 \cdot 1\,SF_6$ ergibt. Da flüssiges SF_6 bei 20°C einen Dampfdruck von 21,2 bar hat und mit einer Dichte von 1,39 g/cm^3 schwerer als Wasser ist, mußte, um ein Aufschwimmen der Reaktionslösung zu verhindern, ein geringerer Druck angewendet werden. Ein mit 15 bar SF_6 angesetzter Versuch zeigte, daß diese extreme Ausrichtung im Käfig nicht stattfindet. Es wurde kein SF_6 eingelagert. Auch im Massenspektrum konnte bei Verreiben der Kristalle kein SF_6 gefunden werden. Es zeigte sich jedoch, daß hier, wie bei CF_4, bei Anwesenheit eines hydrophoben Gases, das nicht in die Käfige paßt, besonders schöne Kristalle entstehen.

D.7.3. H_2O, CH_3OH, CH_2O, HCN

Zuerst sollen die Größen der Moleküle betrachtet werden. H_2O besitzt einen O-H-Abstand von 0,96 Å. Hieraus errechnet sich bei einem Winkel von 104,5° ein H-H-Abstand von 1,52 Å. Mit dem v.d. Waals-Radius für H von 1,3 Å ergibt sich somit eine lange Achse von 4,12 Å, mit dem v.d. Waals-Radius von O von 1,40 Å eine kurze Achse von 3,29 Å. Bei CH_3OH beträgt der C-O-Abstand 1,43 Å. Hieraus errechnet sich eine lange Achse von 5,21 Å. Für CH_2O betragen die C-O-Bindungslängen 1,21 Å, C-H 1,09 Å; hieraus errechnet sich eine lange Achse von 4,48 Å unter der Annahme eines v.d. Waals-Radius von H von 1,1 Å, da es sich um eine C-H-Bindung handelt. Für HCN errechnet sich aus der Struktur des festen HCN eine Länge von 4,34 Å. Von der Größe her sollten H_2O, CH_2O und HCN also problemlos eingelagert werden. Bei CH_3OH kommt man hier jedoch in einen Bereich, bei dem keine vollständige Füllung mehr zu erzielen ist. Es läßt sich der Größe nach zwischen CH_2F_2 und CHF_3 einordnen.
Wegen der guten Löslichkeit der Moleküle in Wasser kann man hier bei Normaldruck arbeiten.
Der H_2O-Einschluß erforderte keinen besonderen Versuch, sondern es sollte bei der normalen Kristallzucht in Wasser eingelagert werden, was nicht der Fall ist.
Für CH_3OH wurde ein Kristallzuchtversuch angesetzt. Da $CdPt(CN)_6$ in Methanol schlechter löslich ist, wurde in einem Gel gearbeitet,

das nur 0,02 m an $CdPt(CN)_6$ war. Die Konzentration von CH_3OH betrug 3,3 m. Die erhaltenen, bis 0,2 mm großen Kristalle enthielten jedoch kein Methanol (siehe Tabelle 31).

Tabelle 31

Analysendaten der CH_3OH, CH_2O- und HCN-Fällungen

Verbindung	Konzentration an Gastmolekül	Analysendaten in % experimentell N	C	H	berechnet N	C	H
$CdPt(CN)_6 \cdot 0\ CH_3OH$	3,3m	18,28	15,84	0,21	18,13	15,55	0
$CdPt(CN)_6 \cdot 0\ CH_2O$	1m	18,25	15,57	0,08	18,13	15,55	0
$CdPt(CN)_6 \cdot 0{,}2\ HCN$	1m	18,62	16,12	0,10	18,52	15,88	0,04

Mit CH_2O und HCN wurden nur Pulver gefällt. Die Lösungen waren hierbei 0,07 m an $CdPt(CN)_6$ und 1 m an CH_2O bzw. HCN. Bei CH_2O erfolgte kein Einschluß, bei HCN wurde ein Gehalt von 0,2 HCN ermittelt, der möglicherweise durch anhaftendes HCN verursacht wurde, denn ein Versuch mit 10 m HCN ergab die leere Verbindung.

Wie läßt sich das erklären? Bei H_2O und HCN könnte man ein Entweichen der Moleküle durch die Fenster diskutieren, da die kurze Achse bei H_2O und HCN ca. 3,3 bzw. 3 Å beträgt. Berechnet man die Fenstergröße in $CdPt(CN)_6$ (siehe Abschnitt E.3.1.), so liegt sie mit 2,47 Å klar unter diesen Werten. Da aber Sauerstoff mit einem v.d. Waals-Radius von 2,8 Å noch entweicht, allerdings äußerst langsam, könnte die Möglichkeit eines ganz langsamen Entweichens für das Wassermolekül, wenn es sich entlang den Atomverbindungslinien durchwindet, auch bestehen. Dann sollten aber bei den gleich nach der Isolierung angefertigten Analysen noch Gastmoleküle gefunden werden. Bei $CdPt(CN)_6$ reichte jedoch ein Trocknen der großen Kristalle (bis 2 mm) an der Luft, um sie am nächsten Tag wasserfrei zu erhalten. Selbst eine röntgenographische Datensammlung eines während der gesamten Untersuchung unter Wasser gehaltenen Kristalls erbrachte kein Wasser (siehe Abschnitt D.8.2.2.3.10.). Ebenso wasserfrei wurden die Mn, Cu- und Zn-Verbindungen gefunden. Lediglich die Fe-, Co- und Ni-Verbindungen enthielten Wasser, das möglicherweise wegen Kristallisationsstö-

rungen im Gitter eingeschlossen war, denn der Wassergehalt korrelierte mit der Qualität der Kristalle. Außerdem wurde in dem gefällten $FePt(CN)_6$-Pulver 1 H_2O gefunden, $ZnPt(CN)_6$-Kristalle jedoch, die eine kleinere Achse aufweisen, kristallisieren wasserfrei. Ein weiterer Hinweis, daß Wasser nicht gern in die Käfige geht, ist folgender: Wenn Wasser zunächst in die Käfige eingelagert wird und nur entweicht, sollte beim Einschluß größerer Moleküle der Rest der Käfige durch Wasser, das wegen seiner Verwendung als Lösungsmittel in sehr hoher Konzentration vorliegt, gefüllt sein. Wegen der Nachbarschaft der großen Moleküle sollte es in den Käfigen gefangen sein und nicht wieder entweichen können. Tatsächlich wurde dieser Sachverhalt jedoch nicht gefunden. In den Clathratkristallen sind zwar teilweise leichte Wassergehalte da, es werden aber nicht alle Löcher damit ausgefüllt. Das Wasser scheint also nur sehr ungern die Käfige zu besetzen. Sieht man die Reihe CH_3F - CH_2O - CHN an, so steigt die Hydrophilie vom CH_3F zu HCN. Die Dipolmomente steigen von 1,83 D über 2,27 D auf 2,77 D an. CH_3F ist zwar schon recht hydrophil, wie seine Löslichkeit in Wasser zeigt, es wird jedoch noch gut eingelagert. Bei den anderen Molekülen ist die Hydrophilie zu groß. Außerdem gilt für CH_2O, daß es in Wasser zu 99% ein Hydrat $CH_2(OH)_2$ bildet. Dieses paßt nicht mehr in die Käfige. Es verbleibt also nur 1/100 der Konzentration als einbaufähiges CH_2O. Flüssiges HCN besitzt bei 25°C eine Dielektrizitätskonstante von 107, die auf der Assoziation der polaren Moleküle über Wasserstoffbindungen beruht. Auch der hohe Siedepunkt von 26°C zeigt eine starke Assoziation vergleichbar mit Wasser. Ebenso kann CH_3OH Wasserstoffbrücken bilden. Alle diese Moleküle verbleiben deshalb lieber in der Lösung im Wasserstoffbrückenverband, als als einzelne Moleküle in die Käfige zu gehen, wo die Wechselwirkungsmöglichkeit für sie gering ist.

D.8. Physikalische Untersuchungen

D.8.1. Massenspektren

D.8.1.1. Freisetzen der Gase durch Zerreiben im Massenspektrometer

Wenn die Gastmoleküle tatsächlich in einem Hohlraum des Gitters eingeschlossen sind, sollten sie bei Zerreiben der Substanz unverändert entweichen. Deshalb wurden von einigen Clathraten Massenspektren angefertigt, bei denen die Substanz mit einem Magneten als Reibstein direkt am Massenspektrometer zerkleinert wurden. Die hier aufgetretenen Peaks des Gasmoleküls bzw. -atoms wurden mit den Intensitäten der freien Verbindung verglichen. Die beobachteten Massenspektren sind in den Tabellen 69 - 73 (Anhang) zusammengestellt. Es zeigt sich, daß sie recht gut übereinstimmen, z.B. ein Molekül wie CH_3F im Käfig also unverändert verbleibt. Es stellt sich nun die Frage nach der Stabilität der Clathrate.

D.8.1.2. Stabilität der Clathrate aus Massenspektren

Bei Raumtemperatur sind die Clathrate auch im Hochvakuum des Massenspektrometers stabil. Es können keine Gastmoleküle nachgewiesen werden. Lediglich bei $CdPt(CN)_6$.Ar konnten Spuren festgestellt werden. Ein Erhitzen der Clathrate regt jedoch die Gitterschwingungen an und nun können die Gastmoleküle durch das erweiterte Fenster entweichen. Es ist also nicht immer eine völlige Zerstörung des Wirtsgitters nötig, um die Gastmoleküle freizusetzen. Ein Abkühlen der Probe beendet dann den Gasaustritt. Dieser beginnt bei unterschiedlichen Temperaturen, je nach Größe des Gastmoleküls und des Wirtsgitters. Wenn der Austritt bereits bei Raumtemperatur erfolgt, ist der Übergang zum Molekülsieb gegeben. Um einen Überblick über die Stabilität der Clathrate zu erhalten, wurden einige am Massenspektrometer erhitzt.
Tabelle 32 gibt eine Zusammenstellung der Temperaturen, bei denen das Gastatom bzw. -molekül zum ersten Mal auftritt. In einer weiteren Spalte ist die Temperatur angegeben, bei der der Hauptgasaustritt erfolgt. Die zugehörigen Massenspektren sind in den Tabellen 74 bis 80 (Anhang) aufgeführt.

Tabelle 32

Gasaustrittstemperaturen bei den Clathraten aus Massenspektren

Verbindung	1. Austreten °C	großer Gasausbruch °C
$CdPt(CN)_6.Ar$	57	100
$MnPt(CN)_6.Ar$	110	170
$NiPt(CN)_6.Ar$ aus Festkörperreaktion	110	190
$CdPt(CN)_6.Kr$	125	200
$CdPt(CN)_6.N_2$	80	165
$CdPt(CN)_6.CHF_3$	312	332
$ZnPt(CN)_6.CO$	140	220
$ZnPt(CN)_6.CH_3F$	265	bis 300°C nur wenig
$ZnPt(CN)_6.Xe$	bis 300°C kein Xe	

Wie man sieht, läßt bei den Ar-Clathraten eine Verkleinerung der Achsen von $CdPt(CN)_6$ zum $NiPt(CN)_6$ die Austrittstemperatur ansteigen. Denselben Effekt hat verständlicherweise eine Vergrößerung des Gastatoms bei $CdPt(CN)_6$ von Ar zu Kr. Während bei Ar bereits um 100°C ein großer Gasausbruch erfolgt, ist das bei Kr erst bei 200° C der Fall. Das große CHF_3 schließlich entweicht erst bei über 300°C. Hier ist zu bemerken, daß die gefundenen Peakintensitäten noch gut mit den in der Literatur für das freie CHF_3 verzeichneten übereinstimmen. Selbst bei diesen hohen Temperaturen entweicht also das CHF_3 unverändert aus dem Käfig. Es ist allerdings zu bemerken, daß bei diesen Temperaturen bereits auch Bruchteile des Wirtsgitters gefunden werden. Stickstoff wiederum beginnt bereits bei niedrigen Temperaturen zu entweichen. Das Auftregen des N_2-Peaks bereits bei Raumtemperatur beruht auf dem immer an-

wesenden Luftstickstoff. Ein Übergang zum kleineren Wirtsgitter $ZnPt(CN)_6$ zeigt, daß hier schon bei CH_3F für einen größeren Gasaustritt Temperaturen über 300°C nötig sind. Von Xe schließlich entweichen bis 300°C noch nicht einmal Spuren, während Zerreiben sofort große Xe-Mengen freisetzt. Die Hexacyanopalladate und -platinate bilden also speziell mit den größeren Atomen und Molekülen sehr stabile Clathrate.

D.8.2. Röntgenographie

D.8.2.1. Achsenaufweitungen aus Guinier-Aufnahmen

Von den erhaltenen Clathraten wurden jeweils Guinier-Aufnahmen angefertigt, um zu sehen, inwieweit sich das Gitter den Molekülgrößen anpassen kann. (Computerausdrucke der Indizierungen siehe Anhang). Es zeigte sich, daß bei $CdPt(CN)_6$ bei den kleineren Gastmolekülen, wie Ar, N_2, O_2, CO und NO, keine Aufweitungen der Achsen stattfand. Die größeren Moleküle bewirkten jedoch eine Aufweitung der festen Struktur. Am stärksten war sie für Xe mit 0,038 Å, (siehe Tabelle 33)

Tabelle 33

Achsaufweitungen bei Gaseinlagerung
(In Klammern: Standardabweichung)

Verbindung	Gas	Achse leere Verbindung [Å]	Achse Clathrat [Å]	Aufweitung [Å]
$CdPt(CN)_6$	Ar	10,9374(,00594)	10,9326(,01493)	-0,0048
	Kr		10,9506(,00234)	0,0132
	Xe		10,9753(,00432)	0,0379
	N_2		10,9365(,00778)	-0,0009
	CO		10,9330(,00630)	-0,0044
	N_2O		10,9345(,00461)	-0,0029
	CH_4		10,9568(,00319)	0,0194
	CH_3F		10,9626(,00421)	0,0252
	CH_2F_2		10,9717(,00265)	0,0343
	CHF_3		10,9459(,00158)	0,0085
$CdPd(CN)_6$	Ar	10,9101(,00682)	10,9080(,00497)	-0,0021
	Xe		10,9400(,00265)	0,0299
$ZnPt(CN)_6$	Ar	10,5738(,00452)	10,5842(,00317)	0,0104
	Kr		10,5990(,00338)	0,0252
	Xe		10,6249(,00391)	0,0511
	CO		10,5823(,00625)	0,0085
	CH_3F		10,6001(,00598)	0,0263
$MnPt(CN)_6$	Ar	10,7540(,00317)	10,7565(,00270)	0,0025
	H_2S		10,7803(,00664)	0,0267
$FePt(CN)_6$	Ar	10,6118(,00428)	10,6196(,00932)	0,0078
	Kr		10,6264(,00149)	0,0146

Bei den kleineren Verbindungen traten teilweise schon bei der Ar-Einlagerung Achsaufweitungen ein, die etwa 0,01 Å betragen. Die Achsaufweitungen sind in Tabelle 34 zusammengefaßt.

Tabelle 34

Achsaufweitungen bei Ar-Einlagerung

Verbindung	Achse leere Verbindung [Å]	Achse Clathrat [Å]	Aufweitung [Å]
$MnPt(CN)_6$	10,7540(,00317)	10,7565(,00270)	0,0025
$MnPd(CN)_6$	10,7222(,00689)	10,7314(,00257)	0,0092
$FePt(CN)_6$	10,6118(,00428)	10,6196(,00932)	0,0078
$FePd(CN)_6$	10,5814(,00652)	10,5962(,00270)	0,0148
$CoPt(CN)_6$	10,5320(,00398)	10,5370(,00334)	0,0050
$CoPd(CN)_6$	10,4994(,00515)	10,5096(,00626)	0,0102
$NiPt(CN)_6$	10,4592(,00582)	10,4346(,00743)	-0,0246
$NiPd(CN)_6$	10,4057(,00677)	10,3964(,00724)	-0.0093
$CuPt(CN)_6$	10,2965(,00200) 11,0328(,00214)	10,3053(,00358) 11,0344(,00383)	0,0088 0,0016
$CuPd(CN)_6$	10,2696(,00334) 11,0033(,00357)	10,2764(,00464) 11,0144(,00498)	0,0068 0,0111
$ZnPt(CN)_6$	10,5738(,00452)	10,5842(,00317)	0,0104
$ZnPd(CN)_6$	10,5524(,00476)	10,5617(,00297)	0,0093
$CdPt(CN)_6$	10,9374(,00594)	10,9326(,01493)	-0,0048
$CdPd(CN)_6$	10,9101(,00682)	10,9080(,00497)	-0,0021
$MgPt(CN)_6$	10,6130(,00340)	10,6163(,00972)	0,0033

Hierzu muß man allerdings bemerken, daß selbst bei $ZnPd(CN)_6$ mit einer Achse von 10,552 Å nach der Berechnung der Käfiggröße (siehe Abschnitt C.2.5.5.) eine Kugel bis zu einem Durchmesser von 4,46 Å erlaubt wäre. Dieser Wert ist bei Ar weit unterschritten.
Die Achsverkürzung gegenüber der leeren Verbindung bei den Ni-Verbindungen wird möglicherweise durch die schlechte Qualität der Aufnahmen vorgetäuscht. Es besteht jedoch auch die Möglichkeit, daß die Ar-Einlagerung Wasser aus der gestörten Struktur verdrängt und so zu einer echten Verkürzung führt.
In den Reihen $ZnPt(CN)_6$.Gastmolekül und $CdPt(CN)_6$.Gastmolekül zeigt sich eine Aufweitung der Achsen mit zunehmender Größe der Gastmoleküle. Diese ist bei der Zinkverbindung jeweils etwa 0,01 Å größer, wobei der Unterschied von Xe zu CH_3F geringer wird. Die größte Achsaufweitung wurde mit 0,051 Å bei $ZnPt(CN)_6$.1,5 Xe gefunden. Hier steht einer Käfiggröße von 4,48 Å ein Gastmolekül

mit 4 Å gegenüber. Bei der Einlagerung von Methylfluorid wurde die Achse nur um 0,026 Å aufgeweitet, also um 0,025 Å weniger, obwohl die errechnete Größe von CH_3F 4,0 bis 4,74 Å beträgt. Dasselbe ist bei $CdPt(CN)_6$ zu beobachten. Hier erfordert die Methylfluorideinlagerung eine Aufweitung um 0,025 Å, die Xe-Einlagerung eine solche um 0,038 Å. Während man bei $ZnPt(CN)_6$ für die geringere Aufweitung bei CH_3F gegenüber Xe noch den geringeren Gehalt an CH_3F mit als Grund anführen kann, ist das bei $CdPt(CN)_6$ sicher nicht der Fall. Vielmehr weist hier gerade das CH_3F-Clathrat die größere Füllung auf.
Betrachtet man die durch die Kr-Einlagerung hervorgerufene Aufweitung in der Reihe $ZnPt(CN)_6.1{,}4Kr$, $FePt(CN)_6.1Kr$ und $CdPt(CN)_6.1{,}15Kr$ mit 0,025, 0,015 bzw. 0,013 Å, so kann der Unterschied zwischen dem Zink- und dem Eisenclathrat wahrscheinlich durch die Tatsache erklärt werden, daß bei Zink bei kleinerer Gitterkonstante mehr Kr eingelagert wurde. Im ganzen gesehen verwundern die teilweise erheblichen Achsaufweitungen, da die Moleküle rein rechnerisch noch in die Käfige passen müßten und die hohen Gasgehalte von 1,5 in $ZnPt(CN)_6$ zeigen, daß sie sich noch gut einbauen lassen. Worauf beruht aber dann die Dehnung? Infrarot- und Röntgendaten aus Einkristalluntersuchungen, auf die im nächsten Abschnitt noch genauer eingegangen wird, haben gezeigt, daß zwar in erster Linie die C-N-Bindung geschwächt wird, aber auch leichte Dehnungen bei der Pd-C bzw. Pt-C-Bindung auftreten. Eine Möglichkeit der Erklärung wäre eine rein mechanische. Die Gasmoleküle im Käfig sind ja durch keine Bindung fixiert, sondern frei beweglich. Diese Bewegungen führen deshalb ständig zu Stößen gegen das Gitter, das dadurch rein mechanisch gedehnt wird. Auf Grund des großen Molekulargewichtes übt hierbei Xe trotz kleinerer mittlerer Geschwindigkeit, wegen

$$p = m.v \text{ und } E = 1/2mv^2$$

den größten Impuls auf das Gitter aus. Die Größe der Moleküle und Atome scheint hierbei jedoch auch eine Rolle zu spielen, wie ein Vergleich der CH_4- mit der Ar-Einlagerung bei $CdPt(CN)_6$ (0,019 Å gegenüber -0,005 Å) und der H_2S- mit der Ar-Einlagerung bei $MnPt(CN)_6$ (0,027 Å gegenüber 0,003 Å) zeigt.

Nach obiger Erklärung sollte man beim Übergang von CH_2F_2 zu CHF_3 eine Zunahme der Aufweitung erwarten. Diese stellt sich jedoch wegen der deutlich geringeren Besetzung der Käfige nicht ein. Da nur jeder vierte Käfig besetzt ist, reichen die Kräfte nicht mehr aus, um das gesamte Gitter stark aufzuweiten. Dasselbe wurde bei $CdPt(CN)_6.0,3Kr$ festgestellt, wo die Guinierachse nur 10,939 Å beträgt. Hier liegt die Aufweitung im Bereich der Fehlergrenze. Der Kr-Gehalt reichte also überhaupt nicht mehr für eine Achsendehnung aus.

D.8.2.2. Einkristallstrukturanalysen

D.8.2.2.1. Eignung der Systeme für eine Röntgenstrukturanalyse

Für Einkristallstrukturuntersuchungen sind alle Systeme außer $CdPd(CN)_6$ und $HgPt(CN)_6$ etwa gleich geeignet. Eingeschränkt wird diese Auswahl natürlich durch die Kristallzuchtprobleme. Deshalb scheiden die Co- und Ni-Verbindungen aus. Auch von $FePt(CN)_6.Kr$ konnte kein Kristall in einer für eine Strukturanalyse ausreichenden Größe erhalten werden. Da man von $CdPt(CN)_6$ am leichtesten schöne Kristalle bekommt, wurde diese Verbindung für die ersten Versuche eingesetzt. Als Gastgase wiederum bieten sich die schweren Edelgase an, da sie über große Streufaktoren verfügen und deshalb sofort gefunden werden können. Außerdem sind sie kugelförmig und können deshalb besser lokalisiert werden als mehratomige Moleküle, deren e^--Dichte wegen der Beweglichkeit über den gesamten Käfig verschmiert ist. Die Eignung der Gastatome nimmt von Xe über Kr zu Ar ab, da neben einer Abnahme der Streufaktoren von Xe über Kr zu Ar die größeren Atome im Käfig weniger Beweglich sind und deshalb besser lokalisiert werden können. Will man leichtere Moleküle finden, empfehlen sich die Palladate, also beispielsweise $ZnPd(CN)_6$.

D.8.2.2.2. Ausführung einer Einkristallstrukturanalyse

D.8.2.2.2.1. Kristallographische Daten der Verbindungen

Die kristallographischen Daten der Verbindungen wurden aus Drehkristall- und Weißenberg-Aufnahmen abgeleitet (7). Hierzu wurde der für die Einkristallstrukturanalyse ausgesuchte Kristall zunächst am Polarisationsmikroskop auf Spannungsfreiheit überprüft,

dann mit UHU plus auf ein Röhrchen aus Lindemann-Glas geklebt und so ausgerichtet, daß eine reale Achse des Kristalls etwa parallel zur Längsachse des Röhrchens stand. Anschließend wurde dieses auf einen Goniometerkopf gesetzt und der Kristall am Zweikreisgoniometer optisch justiert. Da die Kristalle meist gut ausgebildete Flächen hatten, mußten nur wenige röntgenographisch nachjustiert werden. Von jedem Kristall wurden zunächst mit CuK_α-Strahlung ($\lambda = 1{,}54178$ Å, Ni-Filter) Drehkristall- und Weißenberg-Aufnahmen zur Kontrolle der Güte des Kristalls und der Symmetrie angefertigt. Die genauen Achsen wurden aus Guinier-Aufnahmen mit Si als Eichsubstanz bestimmt ($CuK_{\alpha 1}$, $\lambda = 1{,}54051$ Å).

D.8.2.2.2.2. Bestimmung der F_o-Werte

Anschließend wurden die Kristalle an einem automatischen Einkristalldiffraktometer (AED) der Firma Siemens mit MoK_αStrahlung ($\lambda = 0{,}71069$ Å, Zr-Filter) nach der Fünfwertmethode ($\omega - 2\Theta$ - scan, Hoppe, 1965) vermessen. Nach je 15 Reflexen wurde ein Referenzreflex abgetastet, dessen Schwankungen während der gesamten Messung bei keinem der Kristalle außer $ZnPd(CN)_6.N_2$ 5% überstieg. Die Reflexintensitäten wurden in der üblichen Weise mit Lorentz- und Polarisationsfaktoren korrigiert und außerdem einer numerischen Absorptionskorrektur unterzogen (Rechenprogramm SHELX 76, Sheldrick 1975), da die linearen Schwächungskoeffizienten wegen der schweren Metall- und Edelgasatome sehr groß sind. Für $CuPd(CN)_6$ war zwar der lineare Schwächungskoeffizient mit 32 cm^{-1} relativ klein, hier erfordert jedoch die anisometrische Gestalt des Kristalls eine Absorptionskorrektur. Eine Extinktionskorrektur wurde nicht vorgenommen, jedoch wurden bei den letzten Verfeinerungszyklen einige Reflexe, die besonders von der Extinktion betroffen schienen, nicht mehr berücksichtigt. Anschließend wurde über die symmetrieäquivalenten Reflexe gemittelt. Die Übereinstimmung zwischen symmetriegleichen Reflexen wird durch den internen R - Wert ausgedrückt:

$$R = \frac{\Sigma[N\,\Sigma\,(w.\,(F_{mittel} - F)/2)]}{\Sigma(N-1)\,\Sigma\,(w.\,F^2)}$$

Er blieb bei allen vermessenen Kristallen unter 7 %.

D.8.2.2.2.3. Strukturermittlung

Da die Lagen der schweren Metallatome in den hochsymmetrischen Raumgruppen bereits feststanden, konnten mit diesen phasiert gleich Fourier-Synthesen gerechnet werden, aus denen sich die Lagen der restlichen Atome ergaben. Die so gewonnenen Lageparameter wurden verfeinert, mit isotropen Temperaturfaktoren versehen und nochmals verfeinert. Der isotrope Temperaturfaktor ist gegeben durch:

$$\gamma_{iso} = \exp(-8\pi^2 U \sin^2\theta/\lambda^2) \ .$$

Anschließend wurden diese in Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren verwandelt und alle Parameter nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (Rechnerprogramm SHELX 76, Sheldrick 1975) mit der vollen Matrix bis zur Konvergenz verfeinert.
Die anisotropen Temperaturfaktoren sind folgendermaßen definiert:

$$\gamma_{anis} = \exp\left[-2\pi^2\left(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2\,U_{12}hka^*b^* + 2\,U_{13}hla^*c^* + 2\,U_{23}klb^*c^*\right)\right] .$$

Nachdem sich bei der Fourier-Synthese von $CdPt(CN)_6 \cdot Kr$ deutlich zeigte, daß Kr die Unterwürfelmitten besetzt, wurden bei den restlichen Edelgasclathraten gleich als Ausgangswerte die Parameter der leeren Gitter verwendet und die Gastatome in die Unterwürfelmitten gesetzt. Ihre Besetzungszahl wurde in den letzten Verfeinerungszyklen mit verfeinert, um den Röntgenographischen Gehalt an Gastatomen zu bestimmen. Für die mehratomigen Gastmoleküle wurden mit den Parametern der leeren Verbindungen Differenz-Fourier-Synthesen gerechnet.
Als Maß für die Übereinstimmung von beobachteten und berechneten Strukturfaktoren dient der Richtigkeitsquotient R :

$$R = \frac{\Sigma\|F_o| - |F_c\|}{\Sigma|F_o|} \ .$$

Von Bedeutung sind auch die gewichteten Richtigkeitsquotienten R_w und R_g :

$$R_w = \frac{\Sigma\left(\sqrt{w}\ \|F_o| - |F_c\|\right)}{\Sigma\left(\sqrt{w}\ |F_o|\right)}$$

$$R_g = \sqrt{\frac{\Sigma\left(w\|F_o| - |F_c\|^2\right)}{\Sigma\left(w|F_o|^2\right)}}$$

wobei

$$w = \frac{1}{\sigma^2 F_o} \quad .$$

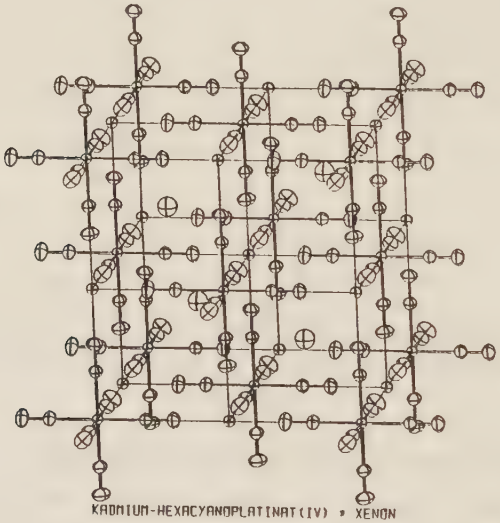
Von allen Verbindungen wurde am Schluß noch eine Differenz-Fourier-Synthese gerechnet, um sich zu vergewissern, daß keine grössere Restelektronendichte mehr vorhanden ist.

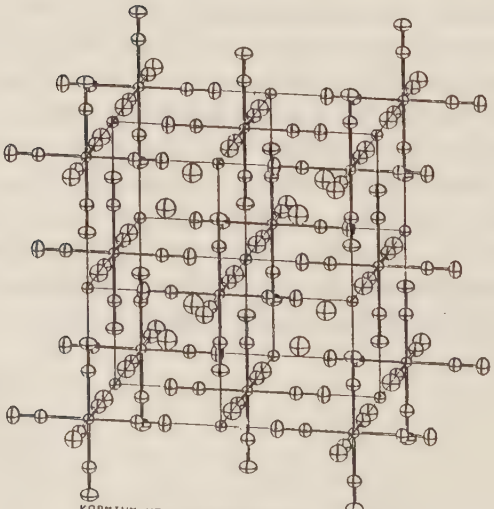
D.8.2.2.3. Ausgeführte Einkristallstrukturanlaysen

Für die Berechnung der Clathratkristalle muß man folgendes beachten: Die Wirtsverbindung $CdPt(CN)_6$ kristallisiert in der Raumgruppe Fm3m (28) mit 4 Formeleinheiten und 8 Hohlräumen pro Elementarzelle. Eine Fouriersynthese des ersten Clathrats $CdPt(CN)_6.Kr$ in der Raumgruppe Fm3m zeigte deutlich, daß sich Kr in diesen Löchern befindet, allerdings sind nicht alle Käfige besetzt, sondern nur etwa die Hälfte. Bei streng alternierender Besetzung entspricht das jedoch einer niedrigeren tetraedrischen Symmetrie der Raumgruppe F23. Die achtzählige Lage der Wirtsverbindung zerfällt hier in zwei vierzählige Lagen. Deshalb wurden die Verbindungen in dieser Raumgruppe gerechnet. Abbildung 21 zeigt zum Vergleich die Elementarzelle des $CdPt(CN)_6$ mit zwei Gastatomen ($\hat{=}$ Raumgruppe Fm3m) und mit einem Gastatom (Raumgruppe F23).

Abbildung 21

Elementarzelle von $CdPt(CN)_6 \cdot Xe$ in der Raumgruppe Fm3m(2Xe) und F23(Xe)





D.8.2.2.3.1. $CdPt(CN)_6.Xe$

Da Xe das geeignetste Gastatom ist, wurden hier 3 Kristalle vermessen, die unter unterschiedlichen Drücken gezüchtet worden waren: 64 bar, 53 bar und 26 bar.
Die Kristallgrößen betrugen:

64 bar : 0,12 mm × 0,13 mm × 0,20 mm
53 bar : 0,20 mm × 0,21 mm × 0,21 mm
26 bar : 0,21 mm × 0,21 mm × 0,25 mm .

An den Kristallen wurden 1662 (64 bar), 1663 (53 bar) bzw. 1658 (26 bar) Reflexe bis zu einem Beugungswinkel von $\theta = 45^{\circ}$ vermessen. Die Intensität des Referenzreflexes änderte sich dabei bei keinem der Kristalle.
Durch Mittelung über die symmetrieäquivalenten Reflexe ergeben sich hieraus 563 symmetrieunabhängige Reflexe mit internen Richtigkeitsquotienten von 3,24% (64 bar), 2,13% (53 bar) und 2,00% (26 bar).
Da eine Besetzung von etwa 1 zu erwarten war, wurde nun jede vierzählige Lage zu 1/2 besetzt und alle Werte verfeinert. Anschließend wurde noch die Lagebesetzung der Xe-Atome zur Verfeinerung freigegeben. Sie führte in allen Verbindungen zu fast identischen Besetzungen der beiden vierzähligen Lagen. Um auszuschliessen, daß dieser Sachverhalt durch die Vorgabe der Besetzung 1/2 für jede Lage vorgetäuscht wurde, wurden alle Verbindungen nochmal gerechnet, wobei diesmal eine vierzählige Lage vollständig besetzt wurde, die andere gar nicht. Nach 4 Verfeinerungszyklen erhielt man jedoch wieder die alten Werte, so daß man annehmen kann, daß diese den Tatsachen entsprechen. Da keine Extinktionskorrektur ausgeführt wurde, wurden für die letzten Verfeinerungszyklen bei allen Verbindungen die Reflexe (002), (004), und (111), die besonders von der Extinktion betroffen schienen, nicht berücksichtigt. Die Lagebesetzungen sind mit den sich daraus ergebenden R-Werten in Tabelle 35 zusammengestellt. Wie man sieht, sind die Besetzungen der beiden vierzähligen Lagen bei allen Verbindungen gleich, so daß man die Clathrate wie die leeren Verbindungen in der höher symmetrischen Raumgruppe Fm3m rechnen kann. Man erhält dann 356 symmetrieunabhängige Reflexe. Die internen

R-Werte sind zusammen mit den Lagebesetzungen und den R-Werten in Tabelle 35 mit aufgenommen.

Tabelle 35

Lagebesetzungen und R-Werte bei $CdPt(CN)_6 \cdot x\ Xe$

Verbindung	Raumgruppe	Lagebesetzung (auf Formel bezogen)	R_{int} [%]	R [%]	R_W [%]	R_G [%]
$CdPt(CN)_6 \cdot 1,1Xe$ 64 bar	F23	0,57 0,56	3,24	2,18	1,90	2,76
	Fm3m	1,13	3,08	2,32	1,89	2,72
$CdPt(CN)_6 \cdot 0,8Xe$ 53 bar	F23	0,40 0,41	2,13	3,39	2,99	4,22
	Fm3m	0,82	1,98	3,62	3,07	4,23
$CdPt(CN)_6 \cdot 1,2Xe$ 26 bar	F23	0,59 0,60	2,00	3,42	3,01	4,23
	Fm3m	1,19	1,89	3,69	3,07	4,20

Die Tabellen 36 - 41 geben die Kristalldaten und Atomparameter der drei Clathrate an, die Tabellen 84 - 86 (Anhang) die beobachteten und berechneten Strukturfaktoren.

Tabelle 36

Kristalldaten von $CdPt(CN)_6 \cdot 1{,}1\ Xe$ (64 bar)

Molekulargewicht:	608,026
Kristallform:	Würfel
Raumgruppe:	Fm3m
Auslöschungsgesetze:	hkl: h + k, k + l, (l + h) = 2n
Gitterkonstanten:	a = b = c = 10,975 Å
Elementarzellenvolumen:	V_{EZ} = 1321,95 $Å^3$
Formeleinheiten pro Elementarzelle:	Z = 4
Linearer Schwächungskoeffizient:	μ = 147,74 cm^{-1} (Mo Kα)
Zahl der symmetrieunabhängigen Reflexe:	N = 352
Zahl der variablen Parameter:	NP = 11
Interatomare Abstände:	Pt - C : 2,006(5) Å
	C - N : 1,156(8) Å
	Cd - N : 2,326 Å
	Xe - C : 3,950(1) Å
	Xe - N : 3,903(1) Å

(In Klammern: Standardabweichung der letzten Stelle)

Tabelle 37

Kristalldaten von $CdPt(CN)_6 \cdot 0{,}8\ Xe$ (53 bar)

Molekulargewicht:	568,636
Kristallform:	Würfel
Raumgruppe:	Fm3m
Auslöschungsgesetze:	hkl: h + k, k + l, (l + h) = 2n
Gitterkonstanten:	a = b = c = 10,975 Å
Elementarzellenvolumen:	V_{EZ} = 1321,95 $Å^3$
Formeleinheiten pro Elementarzelle:	Z = 4
Linearer Schwächungskoeffizient:	μ = 141,42 cm^{-1} (Mo Kα)
Zahl der symmetrieunabhängigen Reflexe:	N = 352
Zahl der variablen Parameter:	NP = 11
Interatomare Abstände:	Pt - C : 2,005 (9) Å
	C - N : 1,152 (13) Å
	Cd - N : 2,330 Å
	Xe - C : 3,950 (2) Å
	Xe - N : 3,902 (1) Å

(In Klammern: Standardabweichung der letzten Stelle)

Tabelle 38

Kristalldaten von $CdPt(CN)_6 \cdot 1{,}2\ Xe$ (26 bar)

Molekulargewicht:	621,156
Kristallform:	Würfel
Raumgruppe:	Fm3m
Auslöschungsgesetze:	hkl: h + k, k + l, (l + h) = 2n
Gitterkonstanten:	a = b = c = 10,975 Å
Elementarzellenvolumen:	V_{EZ} = 1321,95 $Å^3$
Formeleinheiten pro Elementarzelle:	Z = 4
Linearer Schwächungskoeffizient:	μ = 147,74 cm^{-1} (Mo K_α)
Zahl der symmetrieunabhängigen Reflexe:	N = 352
Zahl der variablen Parameter:	NP = 11
Interatomare Abstände:	Pt - C : 2,006 (8) Å
	C - N : 1,155(12) Å
	Cd - N : 2,327 Å
	Xe - C : 3,950 (2) Å
	Xe - N : 3,902 (1) Å

(In Klammern: Standardabweichung der letzten Stelle)

Tabelle 39

Atomparameter und Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren von

$CdPt(CN)_6 \cdot 1,1Xe$ (64 bar)

ATOM	X/A	Y/B	Z/C	K	U11	U22	U33	U23	U13	U12
CD	.5000	.5000	.5000	.0208	.0140	.0140	.0140	0.0000	0.0000	0.0000
	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	.0001	.0001	.0001	0.0000	0.0000	0.0000
PT	0.0000	0.0000	0.0000	.0208	.0114	.0114	.0114	0.0000	0.0000	0.0000
	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	.0001	.0001	.0001	0.0000	0.0000	0.0000
C	.1828	0.0000	0.0000	.1250	.0165	.0210	.0210	0.0000	0.0000	0.0000
	.0005	0.0000	0.0000	0.0000	.0017	.0012	.0012	0.0000	0.0000	0.0000
N	.2881	0.0000	0.0000	.1250	.0160	.0327	.0327	0.0000	0.0000	0.0000
	.0005	0.0000	0.0000	0.0000	.0018	.0016	.0016	0.0000	0.0000	0.0000
XE	.2500	.2500	.2500	.0235	.0391	.0391	.0391	0.0000	0.0000	0.0000
	0.0000	0.0000	0.0000	.0002	.0005	.0005	.0005	0.0000	0.0000	0.0000

Tabelle 40

Atomparameter und Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren von

$CdPt(CN)_6 \cdot 0{,}8Xe$ (53 bar)

ATOM	X/A	Y/B	Z/C	K	U11	U22	U33	U23	U13	U12
CD	.5000	.5000	.5000	.0208	.0132	.0132	.0132	0.0000	0.0000	0.0000
	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	.0002	.0002	.0002	0.0000	0.0000	0.0000
PT	0.0000	0.0000	0.0000	.0208	.0107	.0107	.0107	0.0000	0.0000	0.0000
	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	.0001	.0001	.0001	0.0000	0.0000	0.0000
C	.1827	0.0000	0.0000	.1250	.0165	.0206	.0206	0.0000	0.0000	0.0000
	.0008	0.0000	0.0000	0.0000	.0027	.0018	.0018	0.0000	0.0000	0.0000
N	.2877	0.0000	0.0000	.1250	.0145	.0342	.0342	0.0000	0.0000	0.0000
	.0008	0.0000	0.0000	0.0000	.0028	.0026	.0026	0.0000	0.0000	0.0000
XE	.2500	.2500	.2500	.0170	.0376	.0376	.0376	0.0000	0.0000	0.0000
	0.0006	0.0000	0.0000	.0002	.0010	.0010	.0010	0.0000	0.0000	0.0000

Tabelle 41

Atomparameter und Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren von $CdPt(CN)_6 \cdot 1{,}2Xe$ (26 bar)

ATOM	X/A	Y/B	Z/C	K	U11	U22	U33	U23	U13	U12
CD	.5000	.5000	.5000	.0208	.0123	.0123	.0123	0.0000	0.0000	0.0000
	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	.0002	.0002	.0002	0.0000	0.0000	0.0000
PT	0.0000	0.0000	0.0000	.0208	.0094	.0094	.0094	0.0000	0.0000	0.0000
	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	.0001	.0001	.0001	0.0000	0.0000	0.0000
C	.1828	0.0000	0.0000	.1250	.0144	.0192	.0192	0.0000	0.0000	0.0000
	.0007	0.0000	0.0000	0.0000	.0024	.0017	.0017	0.0000	0.0000	0.0000
N	.2880	0.0000	0.0000	.1250	.0131	.0333	.0333	0.0000	0.0000	0.0000
	.0007	0.0000	0.0000	0.0000	.0027	.0026	.0026	0.0000	0.0000	0.0000
XE	.2500	.2500	.2500	.0247	.0362	.0362	.0362	0.0000	0.0000	0.0000
	0.0000	0.0000	0.0000	.0014	.0007	.0007	.0007	0.0000	0.0000	0.0000

D.8.2.2.3.2. $CdPd(CN)_6.Xe$

Hier wurde ein Kristallzuchtversuch unter 53 bar Xe angesetzt. Die Konzentration war 0,06 m. Leider zeigte sich bei der Isolierung, daß das Gel offensichtlich vor der Kristallisation bereits geplatzt war, so daß sich nur einige wenige kleine Kristalle gebildet hatten. Für eine Analyse reichten sie nicht aus. Ebenso wurde keine Dichte bestimmt.

An dem ausgewählten Kristall von 0,1 × 0,11 × 0,11 mm Kantenlänge wurden 1715 Reflexe bis zu einem Beugungswinkel $\theta = 45^{\circ}$ vermessen. Aus diesen ergaben sich für die Raumgruppe F23 590 Reflexe mit einem internen R-Wert von 3,86%. Aus Extinktionsgründen wurden hier die Reflexe (002), (004) und (022) nicht berücksichtigt. Extinktionseffekte am (111)-Reflex machen bei $CdPd(CN)_6$ nichts aus, da die ungeraden Reflexe wegen der Gleichheit von Cd und Pd sowieso nur sehr schwach beobachtet wurden. Die Lagebesetzungen waren hier mit 0,51 bzw. 0,45 ebenfalls sehr ähnlich, jedoch kann man sie hier nicht mehr als gleich betrachten; deshalb wurde die Raumgruppe F23 als die hier gültige angenommen.

Die Kristalldaten und Atomparameter finden sich in den Tabellen 42 und 43, die beobachteten und berechneten Strukturfaktoren in Tabelle 87 (Anhang).

D.8.2.2.3.3. $CdPt(CN)_6.Kr$

Der verwendete Kristall von 0,15 × 0,2 × 0,2 mm Kantenlänge wurde bei einem Druck von 64 bar Kr gezüchtet. An ihm wurden 1662 Reflexe bis zu einem Winkel $\theta = 45^{\circ}$ vermessen. Durch Mittelung über die symmetrieäquivalenten Reflexe ergeben sich hieraus mit einem internen R-Wert von 2,58% 563 symmetrieunabhängige Reflexe in der Raumgruppe F23. Die Reflexe (002), (004) und (111), die besonders von der Extinktion betroffen schienen, wurden auch hier für die letzten Verfeinerungszyklen nicht berücksichtigt. Für Kr wurden die Lagebesetzungen 0,57 und 0,59 gefunden, also kaum unterschiedliche Werte, so daß eine Rechnung in der Raumgruppe Fm3m gerechtfertigt scheint. Hier erhält man 356 symmetrieunabhängige Reflexe mit einem internen R-Wert von 2,52% und daraus eine Lagebesetzung 1,14 für Kr. Die Kristalldaten, Atomparameter und beobachteten und berechneten Strukturfaktoren sind in den Tabellen 44, 45 und 88 (Anhang) zusammengestellt.

Tabelle 42

Kristalldaten von $CdPd(CN)_6.Xe$

Molekulargewicht:	506,206
Kristallform:	Würfel
Raumgruppe:	F23
Auslöschungsgesetze:	hkl: h + k, k + l, (l + h) = 2n
Gitterkonstanten:	a = b = c = 10,940 Å
Elementarzellenvolumen:	V_{EZ} = 1309,34 $Å^3$
Formeleinheiten pro Elementarzelle:	Z = 4
Linearer Schwächungskoeffizient:	μ = 54,00 cm^{-1} (Mo Kα)
Zahl der symmetrieunabhängigen Reflexe:	N = 587
Zahl der variablen Parameter:	NP = 16
Richtigkeitsquotienten:	R = 5,22%
	R_W = 2,77%
	R_G = 3,04%
Interatomare Abstände:	Pd - C : 2,003(4) Å
	C - N : 1,143(7) Å
	Cd - N : 2,324 Å
	Xe - C : 3,937(1) Å
	Xe - N : 3,890(1) Å

(In Klammern: Standardabweichung der letzten Stelle)

Tabelle 43

Atomparameter und Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren von $CdPd(CN)_6 \cdot Xe$

ATOM	X/A	Y/B	Z/C	K	U11	U22	U33	U23	U13	U12
CD	.5000	.5000	.5000	.0208	.0168	.0168	.0168	0.0000	0.0000	0.0000
	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	.0002	.0002	.0002	0.0000	0.0000	0.0000
PD	0.0000	0.0000	0.0000	.0203	.0145	.0145	.0145	0.0000	0.0000	0.0000
	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	.0002	.0002	.0002	0.0000	0.0000	0.0000
C	.1831	0.0000	0.0000	.1250	.0155	.0314	.0291	.0188	0.0000	0.0000
	.0004	0.0000	0.0000	0.0000	.0014	.0021	.0020	.0036	0.0000	0.0000
N	.2875	0.0000	0.0000	.1250	.0137	.0438	.0397	-.0125	0.0000	0.0000
	.0004	0.0000	0.0000	0.0000	.0012	.0026	.0024	.0072	0.0000	0.0000
XE	.7500	.7500	.7500	.0106	.0426	.0426	.0426	0.0000	0.0000	0.0000
	0.0000	0.0000	0.0000	.0001	.0003	.0003	.0003	0.0000	0.0000	0.0000
XE	.2500	.2500	.2500	.0094	.0426	.0426	.0426	0.0000	0.0000	0.0000
	0.0000	0.0000	0.0000	.0001	.0003	.0003	.0003	0.0000	0.0000	0.0000

Tabelle 44

Kristalldaten von $CdPt(CN)_6 . 1,1\ Kr$

Molekulargewicht:	555,776
Kristallform:	Würfel
Raumgruppe:	Fm3m
Auslöschungsgesetze:	hkl: h + k, k + l, (l + h) = 2n
Gitterkonstanten:	$a = b = c = 10,951\ \text{Å}$
Elementarzellenvolumen:	$V_{EZ} = 1313,29\ \text{Å}^3$
Formeleinheiten pro Elementarzelle:	Z = 4
Röntgenographische Dichte:	$D_x = 2,81.10^3\ kg/m^3$
Experimentelle Dichte:	$D_{exp} = 2,89.10^3\ kg/m^3$
Linearer Schwächungskoeffizient:	$\mu = 156,81\ cm^{-1}$ (Mo Kα)
Zahl der symmetrieunabhängigen Reflexe:	N = 352
Zahl der variablen Parameter:	NP = 11
Richtigkeitsquotienten:	R = 3,25%
	$R_W = 2,61\%$
	$R_G = 3,57\%$
Interatomare Abstände:	Pt - C : 1,993(7) Å
	C - N : 1,168(11) Å
	Cd - N : 2,313 Å
	Kr - C : 3,943(1) Å
	Kr - N : 3,896(1) Å

(In Klammern: Standardabweichung der letzten Stelle)

Tabelle 45

Atomparameter und Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren von

$CdPt(CN)_6 \cdot 1,1Kr$

ATOM	X/A	Y/B	Z/C	K	U11	U22	U33	U23	U13	U12
CD	.5000	.5000	.5000	.0208	.0144	.0144	.0144	0.0000	0.0000	0.0000
	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	.0002	.0002	.0002	0.0000	0.0000	0.0000
PT	0.0000	0.0000	0.0000	.0208	.0120	.0120	.0120	0.0000	0.0000	0.0000
	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	.0001	.0001	.0001	0.0000	0.0000	0.0000
C	.1821	0.0000	0.0000	.1250	.0174	.0223	.0223	0.0000	0.0000	0.0000
	.0007	0.0000	0.0000	0.0000	.0024	.0017	.0017	0.0000	0.0000	0.0000
N	.2887	0.0000	0.0000	.1250	.0161	.0373	.0373	0.0000	0.0000	0.0000
	.0007	0.0000	0.0000	0.0000	.0026	.0024	.0024	0.0000	0.0000	0.0000
KR	.2500	.2500	.2500	.0237	.0661	.0661	.0661	0.0000	0.0000	0.0000
	0.0000	0.0000	0.0000	.0006	.0021	.0021	.0021	0.0000	0.0000	0.0000

D.8.2.2.3.4. $CdPt(CN)_6.Ar$

Nachdem sich gezeigt hatte, daß sich die schweren Edelgase Kr und Xe röntgenographisch gut festlegen lassen, wurde zum leichteren Ar übergegangen. Hierfür wurden an einem Kristall von 0,29 mm × 0,31 mm × 0,32 mm Kantenlänge 1655 Reflexe bis zu einem Beugungswinkel $\theta = 45^{\circ}$ vermessen. Dabei ergaben sich in der Raumgruppe F23 562 symmetrieunabhängige Reflexe mit einem internen R-Wert von 2,91%.

Verfeinerung der Parameter der Verbindung ohne Berücksichtigung der Ar-Atome führte zu dem R-Wert R_w = 5,22%. Die Differenz-Fourier-Synthese wies für beide Löcher mit 2,40 e/$Å^3$ bzw. 2,37 e/$Å^3$ annähernd dieselbe Besetzung aus. Trotzdem wurde versucht, in der Raumgruppe F23 beide Lagebesetzungen zu verfeinern. Dies jedoch führte zu einer Überbesetzung des einen Käfigs, während der zweite als leer eingestuft wurde. Da sich also über eine eventuelle unterschiedliche Besetzung der Käfige nicht entscheiden ließ, wurde gleich zur höher-symmetrischen Raumgruppe Fm3m übergegangen, um wenigstens die statistische Besetzung der Käfige röntgenographisch zu bestimmen. Hier ergeben sich 355 symmetrieunabhängige Reflexe mit einem internen R-Wert von 2,70%. Einsetzen des Ar und Verfeinerung desselben, wobei aus Extinktionsgründen die Reflexe (002) und (004) nicht berücksichtigt wurden, führten zu einer röntgenographisch gefundenen Besetzung von $CdPt(CN)_6.1{,}72\ Ar$. Die Kristalldaten, Atomparameter und beobachteten und berechneten Strukturfaktoren sind in den Tabellen 46, 47 und 89 (Anhang) zusammengestellt.

D.8.2.2.3.5. $MnPt(CN)_6.H_2S$

Für die Herstellung eines H_2S-Clathrats mußte, wie erwähnt (Abschnitt D.6.4.1.1.), auf die Mn-Verbindung zurückgegriffen werden, da CdS und ZnS unter den hierfür benötigten Bedingungen ausfallen würden. An dem für die Einkristallstrukturanalyse ausgewählten Kristall von 0,18 mm × 0,18 mm × 0,19 mm Kantenlänge wurden 1597 Reflexe bis zu einem Beugungswinkel $\theta = 45^{\circ}$ vermessen. Nach der Vermessung war der Kristall braun verfärbt; trotzdem hatte die Intensität des Referenzreflexes nur um 5% abgenommen. Durch Mittelung über die symmetrieäquivalenten Reflexe ergaben sich hieraus

Tabelle 46

Kristalldaten von $CdPt(CN)_6 . 1,7\ Ar$

Molekulargewicht:	531,508
Kristallform:	Würfel
Raumgruppe:	Fm3m
Auslöschungsgesetze:	hkl: h + k, k + l, (l + h) = 2n
Gitterkonstanten:	$a = b = c = 10,933\ \mathring{A}$
Elementarzellenvolumen:	$V_{EZ} = 1306,83\ \mathring{A}^3$
Formeleinheiten pro Elementarzelle:	Z = 4
Röntgenographische Dichte:	$D_x = 2,70.10^3\ kg/m^3$
Experimentelle Dichte:	$D_{exp} = 2,71.10^3\ kg/m^3$
Linearer Schwächungskoeffizient:	$\mu = 127,73\ cm^{-1}$ (Mo K_α)
Zahl der symmetrieunabhängigen Reflexe:	N = 352
Zahl der variablen Parameter:	NP = 11
Richtigkeitsquotienten:	R = 4,79 %
	R_W = 4,15 %
	R_G = 5,52 %
Interatomare Abstände:	Pt - C : 2,003 (11)
	C - N : 1,139 (16)
	Cd - N : 2,325
	Ar - C : 3,934 (2)
	Ar - N : 3,887 (1)

(In Klammern: Standardabweichung der letzten Stelle)

Tabelle 47

Atomparameter und Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren von $CdPt(CN)_6 \cdot 1,7Ar$

ATOM	X/A	Y/B	Z/C	K	U11	U22	U33	U23	U13	U12
CD	.5000	.5000	.5000	.0208	.0132	.0132	.0132	0.0000	0.0000	0.0000
	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	.0002	.0002	.0002	0.0000	0.0000	0.0000
PT	0.0000	0.0000	0.0000	.0208	.0103	.0103	.0103	0.0000	0.0000	0.0000
	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	.0001	.0001	.0001	0.0000	0.0000	0.0000
C	.1832	0.0000	0.0000	.1250	.0160	.0210	.0210	0.0000	0.0000	0.0000
	.0010	0.0000	0.0000	0.0000	.0033	.0023	.0023	0.0000	0.0000	0.0000
N	.2874	0.0000	0.0000	.1250	.0146	.0383	.0383	0.0000	0.0000	0.0000
	.0010	0.0000	0.0000	0.0000	.0038	.0038	.0038	0.0000	0.0000	0.0000
AR	.2500	.2500	.2500	.0357	.1287	.1287	.1287	0.0000	0.0000	0.0000
	0.0000	0.0000	0.0000	.0041	.0158	.0158	.0158	0.0000	0.0000	0.0000

in der Raumgruppe F23 541 symmetrieunabhängige Reflexe mit einem internen R-Wert von 2,41%. Einsetzen der Parameter der leeren Wirtsverbindung und Verfeinern führte zu einem R-Wert R_w von 6,23%. Die Differenz-Fourier-Synthese zeigte als stärkste Maxima mit je 7,6 $e^-/Å^3$ die beiden Käfigmitten. Da die Besetzung der beiden vierzähligen Lagen gleich erhalten wurde, wurde in der höhersymmetrischen Raumgruppe Fm3m weitergerechnet. Hier erhält man 344 symmetrieunabhängige Reflexe mit einem internen R-Wert von 2,32%. Besetzung der Käfigmitten mit S und Verfeinerung der Besetzung führte schließlich zu einer Besetzung von 1,56 auf die Formeleinheit bezogen. Die Reflexe (002) und (004), die besonders von der Extinktion betroffen schienen, wurden für die letzten Verfeinerungszyklen nicht mehr berücksichtigt. Die Kristalldaten und Atomparameter sind in den Tabellen 48 und 49 zusammengestellt, die beobachteten und berechneten Strukturfaktoren in Tabelle 90 (Anhang).

D.8.2.2.3.6. $CdPt(CN)_6.CH_3F$

An einem ausgewählten Kristall von 0,23 mm × 0,24 mm × 0,26 mm Kantenlänge wurden 1661 Reflexe bis zu einem Beugungswinkel $\Theta = 45^o$ vermessen. Dabei ergaben sich in der Raumgruppe F23 563 symmetrieunabhängige Reflexe mit einem internen R-Wert von 5,94%. Einsetzen der Parameter der leeren Verbindung und Verfeinerung derselben führte zu stark erhöhten Temperaturfaktoren des N; trotzdem ließen sich in der anschließenden Differenz-Fourier-Synthese in den Würfelmitten Elektronendichten von 0,92 bzw. 0,87 $e^-/Å^3$ feststellen. Die Berechnung der Molekülgröße in Abschnitt D.6.2.1. hat gezeigt, daß CH_3F im Käfig gerade an der Grenze zur völlig freien Beweglichkeit liegt. Es dreht sich also im Käfig. Deshalb kann man auch nicht erwarten, daß die Atome des CH_3F-Moleküle einzeln gefunden werden, sondern man sollte eine gemittelte Elektronendichte über den ganzen Käfig erhalten. Aus diesem Grund wurde für die Berechnung versucht, ersatzweise Ne, das denselben Streuquerschnitt für Mo K_α-Strahlung aufweist, in die Mitte der Käfige zu legen und zu verfeinern. Hierbei wurde jedoch die eine vierzählige Lage fast doppelt besetzt. Da man bei einer Formel $CdPt(CN)_6.1{,}9CH_3F$ keine stark unterschiedliche Lagebesetzung der

Tabelle 48

Kristalldaten von $MnPt(CN)_6 \cdot 1,6\ H_2S$

Molekulargewicht:	460,655
Kristallform:	Würfel
Raumgruppe:	Fm3m
Auslöschungsgesetze:	hkl: h + k, k + l, (l + h) = 2
Gitterkonstanten:	a = b = c = 10,780 Å
Elementarzellenvolumen:	V_{EZ} = 1252,73 $Å^3$
Formeleinheiten pro Elementarzelle:	Z = 4
Röntgenographische Dichte:	$D_x = 2,44.10^3$ kg/m^3
Experimentelle Dichte:	$D_{exp} = 2,46.10^3$ kg/m^3
Linearer Schwächungskoeffizient:	μ = 124,36 cm^{-1} (Mo K_α)
Zahl der symmetrieunabhängigen Reflexe:	N = 341
Zahl der variablen Parameter:	NP = 11
Richtigkeitsquotienten:	R = 3,99 %
	R_W = 3,63 %
	R_G = 4,92 %
Interatomare Abstände:	Pt - C : 2,009 (8) Å
	C - N : 1,145 (11) Å
	Mn - N : 2,236 Å
	S - C : 3,872 Å
	S - N : 3,839 Å

Tabelle 49

Atomparameter und Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren von $MnPt(CN)_6 \cdot 1,6H_2S$

ATOM	X/A	Y/B	Z/C	K	U11	U22	U33	U23	U13	U12
MN	.5000	.5000	.5000	.0208	.0109	.0109	.0109	0.0000	0.0000	0.0000
	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	.0004	.0004	.0004	0.0000	0.0000	0.0000
PT	0.0000	0.0000	0.0000	.0208	.0076	.0076	.0076	0.0000	0.0000	0.0000
	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	.0001	.0001	.0001	0.0000	0.0000	0.0000
C	.1863	0.0000	0.0000	.1250	.0104	.0179	.0179	0.0000	0.0000	0.0000
	.0008	0.0000	0.0000	0.0000	.0025	.0019	.0019	0.0000	0.0000	0.0000
N	.2926	0.0000	0.0000	.1250	.0112	.0301	.0301	0.0000	0.0000	0.0000
	.0008	0.0000	0.0000	0.0000	.0027	.0027	.0027	0.0000	0.0000	0.0000
S	.2500	.2500	.2500	.0321	.0700	.0700	.0700	0.0000	0.0000	0.0000
	0.0000	0.0000	0.0000	.0020	.0059	.0059	.0059	0.0000	0.0000	0.0000

beiden vierzähligen Lagen erwarten kann, wurde zur höher symmetrischen Raumgruppe Fm3m übergegangen. Hier erhält man 356 symmetrieunabhängige Reflexe mit einem internen R-Wert von 5,72%. Eine Differenz-Fourier-Synthese mit den verfeinerten Parametern der Verbindung ohne Berücksichtigung des Gastmoleküls zeigte bei einem R_w-Wert von 4,94% in den Käfigmitten Elektronendichten von 3,44 e /$\mathring{A}^3$. Eine Rechnung mit Ersatzatom und Freigabe der Lagebesetzung ließ den R_w-Wert auf 4,84% sinken und führte zu einer Besetzung von 0,49. Da das nur ein Viertel des experimentellen Gehalts ist, wurde der Gehalt auf 1,9 festgelegt und die restlichen Parameter verfeinert. Hierbei stiegen jedoch die R-Werte um etwa 1% und waren somit schlechter als der R-Wert ohne Berücksichtigung der Gastatome. Die Elektronendichte des CH_3F-Moleküls wird also zwar in den Differenz-Fourier-Synthesen gefunden, rechnerisch läßt sie sich jedoch nicht erfassen.

D.8.2.2.3.7. $\underline{CdPt(CN)_6 \cdot CHF_3}$

Da sich bei $CdPt(CN)_6 \cdot 1{,}9CH_3F$ gezeigt hatte, daß dieses im Käfig frei beweglich ist und sich deshalb nicht verfeinern läßt, wurde als nächste Verbindung $CdPt(CN)_6 \cdot 0{,}5CHF_3$ ausgewählt. Dieses sollte entsprechend der Größenberechnung (siehe Abschnitt D.6.2.1.) nicht mehr beweglich und deshalb zu lokalisieren sein. Der Nachteil besteht hier allerdings darin, daß die Besetzung der Käfige mit 0,5 sehr gering ist. An einem Kristall von 0,32 mm × 0,32 mm × 0,33 mm Kantenlänge wurden 1660 Reflexe bis zu einem Beugungswinkel $\Theta = 45^{\circ}$ vermessen. Wegen der geringen Besetzung der Käfige ist hier auf alle Fälle eine Rechnung in der Raumgruppe F23 erforderlich. Dabei ergeben sich 563 symmetrieunabhängige Reflexe mit einem internen R-Wert von 1,89%. Verfeinerung der Parameter ausgehend von der leeren Verbindung führte zu einem R-Wert von 4,37%. Die anschließende Differenz-Fourier-Synthese zeigte auf 0,25, 0,25, 0,25 und 0,175, 0,175, 0,175 Elektronendichten von 0,32 bzw. 0,28 e /$\mathring{A}^3$. Das CHF_3- Molekül ließ sich also finden und zwar richtet es sich entlang den Raumdiagonalen aus. Versuche, die Atome auf diesen Lagen zu verfeinern,

schlugen allerdings fehl. Auch der Versuch, die Elektronendichte analog CH_3F durch Verwendung eines Ersatzatoms über den ganzen Käfig zu verschmieren, war nicht erfolgreich.

D.8.2.2.3.8. $\underline{ZnPd(CN)_6.N_2}$

Um Stickstoff eventuell röntgenographisch nachweisen zu können, ist es günstig, von den stärkerstreuenden Platinaten zu den Palladaten und von Cadmium zu Zink überzugehen. Der angewendete N_2-Druck betrug 200 bar. Da die Zinkpalladatkristalle meist gesprungen waren, wurde, um schönere Kristalle zu erhalten, statt in 0,1m- in 0,09-Lösung gearbeitet. Es zeigte sich allerdings, daß unter diesen Bedingungen die Löslichkeit von $ZnPd(CN)_6$ zu groß ist. Nach Ablassen des Druckes wurden nur einige wenige kleine gesprungene Kristalle gefunden, deren Menge für eine Analyse nicht ausreichte. Ein Massenspektrum durch Verreiben zeigte eindeutig einen großen Stickstoffgehalt. Deshalb wurde für die Rechnung angenommen, daß der Stickstoffgehalt im Zinkpalladat wie bei den anderen Clathraten etwa bei 0,9 liegt und für die Absorptionskorrektur des Kristalls ein Wert von 1 N_2 angesetzt. Eventuelle Fehler im Stickstoffgehalt ändern an der Absoprtionskorrektur nicht viel, da der Stickstoff nur einen sehr geringen Streubeitrag liefert. An dem ausgewählten Kristall von 0,075 mm × 0,1 mm × 0,13 mm wurden 1505 Reflexe bis zu einem Beugungswinkel von $\Theta = 45^{\circ}$ vermessen. Nach der Messung war der Kristall gelblich verfärbt, die Intensität des Referenzreflexes hatte um 9% abgenommen. Eine Mittelung über die symmetrieäquivalenten Reflexe in der Raumgruppe F23 führte zu 511 symmetrieunabhängigen Reflexen mit einem internen R-Wert von 3,42%. Nun wurden die Parameter der leeren Zinkverbindung eingesetzt und 3 Verfeinerungszyklen gerechnet. Dies führte zu einem R_w-Wert von 4,87%, wobei mit $77/\sigma^2F$ gewichtet wurde. Eine anschließende Differenz-Fourier-Synthese zeigt eindeutig, daß in den Käfigen noch e^--Dichte vorhanden war. Und zwar wurden die Maxima entlang der Raumdiagonalen gefunden. Das größte Maximum von $0{,}45 e/\mathring{A}^3$ fand sich bei 0,22, 0,22, 0,22 bzw. 0,78, 0,22, 0,22. Ein zweites Maximum von $0{,}36\ e/\mathring{A}^3$ fand sich bei 0,215, 0,215, 0,215. Diese Werte scheinen auch für einen vorzugsweisen Aufenthalt eines N_2-Moleküls in

dem Käfig sehr sinnvoll, da sie einen Abstand von 0,55 Å bzw. 0,64 Å vom Mittelpunkt entsprechen. Der experimentelle Abstand im N_2-Molekül beträgt 1,10 Å. Das würde also bedeuten, daß sich die Stickstoffatome zu einem großen Teil der Zeit symmetrisch zum Käfigmittelpunkt entlang den Raumdiagonalen aufhalten. Die Elektronendichten um diese Punkte herum waren jedoch auch noch sehr hoch; so wurde in der Mitte des Würfels noch eine Elektronendichte von 0,25 e /Å^3 gefunden. Da man bei N_2 eine Dreifachbindung vorliegen hat, ist hier die Elektronendichte zwischen den Kernen offenbar nicht zu vernachlässigen. Hinzu kommt natürlich, daß das kleine N_2-Molekül im Käfig frei beweglich ist. Da die Elektronendichten der beiden sechzehnzähligen Lagen identisch waren, wurde gleich in der höher symmetrischen Raumgruppe Fm3m weitergerechnet. Hier erhielt man 326 symmetrieunabhängige Reflexe mit einem internen R-Wert von 3,26%. Obwohl die Elektronendichte an den obengenannten Stellen nicht groß war, wurde versucht, die Lagebesetzung $1N_2$ pro Formeleinheit vorzugeben und die Temperaturfaktoren zu verfeinern. Dies schlug aber fehl. Auch bei niedrigeren Lagebesetzungen ließen sich die Temperaturfaktoren nicht verfeinern. Deshalb wurde angenommen, daß der Stickstoff über den gesamten Käfig verteilt ist. Sein Schwerpunkt wurde auf den Mittelpunkt des Käfigs festgelegt. Nun ließen sich die Temperaturfaktoren und Besetzungen verfeinern, wodurch man schließlich eine Besetzung von 0,72 N_2 (auf die Formeleinheit bezogen) mit einem Temperaturfaktor von 0,1498 erhielt. Das würde bedeuten, daß die Elektronendichte des N_2 über einen sehr großen Raum verschmiert ist, was plausibel erscheint. Aus Extinktionsgründen wurden bei den letzten Verfeinerungszyklen die Reflexe (002) und (004) nicht berücksichtigt. Die Kristalldaten und Atomparameter sind in den Tabellen 50 und 51, die beobachteten und berechneten Strukturfaktoren in Tabelle 91 (Anhang) zusammengestellt.

Tabelle 50

Kristalldaten von $ZnPd(CN)_6,0,7N_2$

Molekulargewicht:	347,496
Kristallform:	Würfel
Raumgruppe:	Fm3m
Auslöschungsgesetze:	hkl: h + k, k + l, (l + h) = 2n
Gitterkonstanten:	a = b = c = 10,562 Å
Elementarzellenvolumen:	V_{EZ} = 1178,25 Å
Formeleinheiten pro Elementarzelle:	Z = 4
Linearer Schwächungskoeffizient:	μ = 34,11 cm^{-1} (Mo K_α)
Zahl der symmetrieunabhängigen Reflexe:	N = 321
Zahl der variablen Parameter:	NP = 11
Richtigkeitsquotienten:	R = 4,68%
	R_W = 3,42%
	R_G = 4,68%
Interatomare Abstände:	Pd - C : 1,999(6) Å
	C - N : 1,141(8) Å
	Zn - N : 2,141 Å

(In Klammern: Standardabweichung der letzten Stelle)

Tabelle 51

Atomparameter und Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren von

$ZnPd(CN)_6 \cdot 0,7N_2$

ATOM	X/A	Y/B	Z/C	K	U11	U22	U33	U23	U13	U12
ZN	.5000	.5000	.5000	.0208	.0139	.0139	.0139	0.0000	0.0000	0.0000
	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	.0003	.0003	.0003	0.0000	0.0000	0.0000
PD	0.0000	0.0000	0.0000	.0208	.0106	.0106	.0106	0.0000	0.0000	0.0000
	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	.0002	.0002	.0002	0.0000	0.0000	0.0000
C	.1893	0.0000	0.0000	.1250	.0165	.0193	.0193	0.0000	0.0000	0.0000
	.0006	0.0000	0.0000	0.0000	.0022	.0014	.0014	0.0000	0.0000	0.0000
N	.2973	0.0000	0.0000	.1250	.0144	.0278	.0278	0.0000	0.0000	0.0000
	.0006	0.0000	0.0000	0.0000	.0020	.0017	.0017	0.0000	0.0000	0.0000
N	.2500	.2500	.2500	.0298	.1498	.1498	.1498	0.0000	0.0000	0.0000
	0.0000	0.0000	0.0000	.0030	.0156	.0156	.0156	0.0000	0.0000	0.0000

D.8.2.2.3.9. $\underline{CdPt(CN)_6 \cdot CH_3OH}$

Da sich CH_3F in den Differenz-Fourier-Synthesen noch eindeutig finden ließ, wurde auch ein Kristall, der bei Anwesenheit von CH_3OH gezüchtet worden war, röntgenographisch vermessen. An dem Kristall von 0,21 mm × 0,22 mm × 0,23 mm Kantenlänge wurden 1662 Reflexe bis zu einem Beugungswinkel $\theta = 45^{\circ}$ vermessen. Da sich bei den röntgenographisch schlecht festzulegenden Gastmolekülen jeweils Schwierigkeiten in der Raumgruppe F23 ergeben hatten, wurde gleich in der Raumgruppe Fm3m gerechnet. Es ergaben sich 356 Reflexe mit einem internen R-Wert von 3,34%. In der Differenz-Fourier-Synthese mit den verfeinerten Parametern der leeren Verbindung konnte jedoch bei einem R-Wert von 2,33% (R_w) kein CH_3OH gefunden werden.

D.8.2.2.3.10. $\underline{CdPt(CN)_6 \cdot H_2O}$

In $CdPt(CN)_6$ war weder röntgenographisch noch analytisch Wasser zu finden. Um zu sehen, ob es möglicherweise nur schnell wieder entweicht, wurde ein Kristall von 0,29 mm × 0,29 mm × 0,30 mm Kantenlänge, der während der gesamten Präparierung immer unter Wasser blieb, mit Hilfe eines Glasstabes in ein mit Wasser gefülltes Röhrchen aus Lindemannglas gerammt und durch einen Glasfaden am Verrutschen gehindert. Dann wurde das Röhrchen auf einen Goniometerkopf geklebt und an ihm 1653 Reflexe bis zu einem Beugungswinkel $\theta = 45^{\circ}$ vermessen. Durch das Wasser um den Kristall herum und den Glasfaden sollte zwar der Untergrund vergrößert werden, ein Einfluß auf die Struktur ist aber bei deren ungeordneter Struktur nicht zu erwarten und vielleicht ließe sich hier in der Differenz-Fourier-Synthese in den Löchern Elektronendichte finden, wenn auch nicht zu erwarten war, daß sich das Wasser anschließend röntgenographisch festlegen läßt. In der Raumgruppe Fm3m ergaben sich 355 symmetrieunabhängige Reflexe mit einem internen R-Wert von 2,67%. Bei Einsetzen der Parameter der leeren Verbindung konnte aber in der Differenz-Fourier-Synthese kein Wasser gefunden werden.

D.8.2.2.4. Diskussion

Die vorliegenden Einkristallstrukturanalysen haben gezeigt, daß sich bei den Gasclathraten der Hexacyanopalladate und -platinate das Gastatom wie erwartet in den Käfigen befindet. Die grösseren Gastmoleküle lassen sich hier auch leicht finden und ihr Gehalt kann durch Verfeinerung röntgenographisch bestimmt werden. Werden die Gastatome kleiner, wird die Bestimmung ungenauer, denn zwei ungünstige Faktoren machen sich immer stärker bemerkbar. Zum einen nimmt der Streubeitrag der Gastatome ab. Neben dem schweren $CdPt(CN)_6$ sind sie nun schlechter zu finden. Dies kann man noch etwas verhindern, wenn man zu leichteren Wirtssystemen übergeht, beispielsweise $ZnPd(CN)_6$, von dem man allerdings nur bedeutend weniger gute Kristalle erhält. Hinzu kommt jedoch die größere Beweglichkeit der kleineren Moleküle im fast ebenso großen Käfig. Dadurch wird ihre Elektronendichte über einen grösseren Raum verschmiert. Es werden deshalb bedeutend größere Temperaturfaktoren gefunden, die zudem mit größeren Fehlergrenzen behaftet sind. Hierdurch wird auch die Bestimmung der Lagebesetzung der Gastatome ungenauer.
Vergleicht man die unterschiedlichen Xenonclathrate des $CdPt(CN)_6$, so sind die Temperaturfaktoren bei allen drei Verbindungen gleich. Es ist also sicher real, daß die Xenongehalte der drei unter verschiedenen Xe-Drücken gezüchteten Kristalle nicht entsprechend den angewendeten Drücken abnehmen. Der Grund liegt in den in Abschnitt D.6.1.1. behandelten Kristallisationsschwierigkeiten bei $CdPt(CN)_6.X$
Es hat sich dort nachträglich gezeigt, daß alle Kristalle wohl erst nach Beginn des Gasablassens gewachsen sind. Die Tatsache, daß gerade der bei dem geringsten Xe-Druck (26 bar) gezüchtete Kristall röntgenographisch den größten Xe-Gehalt (1,19 Xe) aufweist, ist ein weiterer Beweis dafür. Man kann annehmen, daß unter 26 bar Xe keine Kristallisationsprobleme mehr auftreten und der Kristall deshalb unter einem einheitlichen Druck von 26 bar wuchs, während die anderen Kristalle während ihres Wachstums einem Druckgefälle ausgesetzt waren und daher vermutlich in ihrem Inneren höhere, im Außenbezirk geringere Xe-Mengen aufwiesen. Röntgenographisch läßt sich das nicht nachweisen.

Abbildung 21 a

Elementarzelle von $CdPt(CN)_6.2Gas$

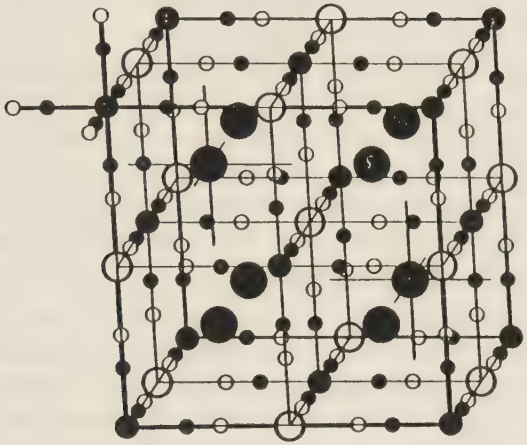
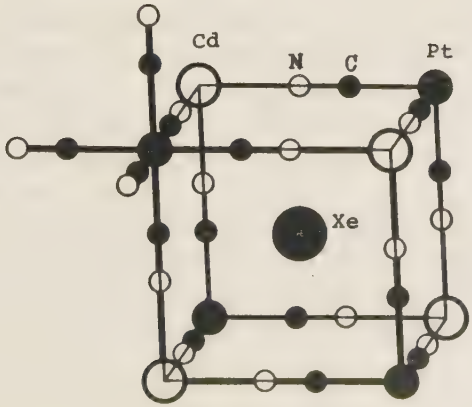


Abbildung 21 b

Ausschnitt aus der Elementarzelle von $CdPt(CN)_6.2Gas$:
Unterwürfel mit Gas-Atom in der Mitte



Der Kristall für $CdPt(CN)_6 \cdot 1{,}15\ Kr$ stammte aus einem Ansatz mit 64 bar Kr, bei dem auch analytisch 1,2 Kr gefunden wurde. Hier sieht man an der Erhöhung der Temperaturfaktoren des Kr gegenüber denen des Xe deutlich den Größenunterschied der beiden Atome. Krypton hat im Käfig mehr Bewegungsfreiheit. Es kann aber noch gut gefunden werden, denn die Fehlergrenzen sind gegenüber Xenon nur geringfügig erhöht. Beim Übergang zu $CdPt(CN)_6 \cdot 1{,}7\ Ar$ ändert sich das jedoch stark: Die Temperaturfaktoren sind doppelt so groß wie bei Krypton und weisen eine Fehlergrenze von 12% auf. Hierdurch wird auch die Besetzung mit einem so großen Fehler behaftet, daß röntgenographisch 1,7 Ar gefunden werden gegenüber 1,5 Ar der Analyse. Der analytisch gefundene Wert liegt gerade noch an der Fehlergrenze.

Bei den kleineren mehratomigen Molekülen treten weitere Probleme durch die Rotation der Moleküle im Käfig hinzu. Während sich bei der Rotation der Edelgasatome nichts an der Lage des Atoms ändert, bleibt bei den mehratomigen Molekülen zwar der Schwerpunkt erhalten, die äußeren Atome ändern aber laufend ihre Lage relativ zum Käfig, so daß infolge der Bewegung nur ein Bruchteil der Elektronendichte gefunden wird. Bei der H_2S-Verbindung ist das allerdings nicht störend, da man die H-Atome neben den restlichen großen Atomen röntgenographisch sowieso nicht nachweisen kann. Sie schränken jedoch wegen der Größe des Moleküls die Bewegung des S-Atoms zwischen ihnen etwas ein, so daß dieses besser lokalisiert werden kann. Wie stark sich diese Einschränkung in der Beweglichkeit auswirkt, sieht man aus einem Vergleich des H_2S-Clathrats mit dem Kr-Clathrat einerseits und dem Ar-Clathrat andererseits. Von den Streufaktoren her gesehen, sollte $MnPt(CN)_6 \cdot 1{,}5H_2S$ dem $CdPt(CN)_6 \cdot 1{,}5\ Ar$ entsprechen; denn der Streuquerschnitt von Mn beträgt56 % von dem des Cd. Das schwere Pt, das den Hauptteil der Streuung der Verbindung ausmacht, bleibt für beide Clathrate erhalten. Als Ausgleich für die etwas günstigeren Verhältnisse beim $MnPt(CN)_6$ besitzt H_2S nur 61% des Streuquerschnitts von Ar, so daß bei einem Gehalt von 1,5 das H_2S 1,97% des Streuquerschnitts, Ar jedoch 3,04% ausmacht. Selbst bei Annahme einer Füllung von 1,7 H_2S machen diese nur 2,23% aus.

Aus der Größe der Moleküle ist aber klar ersichtlich, daß Ar im Käfig einen großen Spielraum hat, H_2S jedoch nicht. Die Rechnung zeigt, daß H_2S mit einer Besetzung von 1,56 auf die Formeleinheit bezogen und Temperaturfaktoren von 0,07 in der Raumgruppe Fm3m röntgenographisch noch gut gefunden werden kann, während für Ar riesige Temperaturfaktoren auftreten und sich auch die Besetzung nur sehr schlecht bestimmen läßt. Anders sieht es jedoch bei den restlichen mehratomigen Molekülen aus. Hier liegen die stärker streuenden Atome nicht in der Mitte des Käfigs und werden deshalb über alle möglichen Lagen im Käfig verstreut. Außerdem ist ihr Beitrag zum Streuquerschnitt mit Fluor als dem noch am stärksten streuenden Atom sehr gering. So trägt beispielsweise CHF_3 in $CdPt(CN)_6.0,5CHF_3$ nur 0,20 % zum Streuquerschnitt bei. Da CHF_3 wegen seiner Größe in seiner Bewegungsfreiheit stark eingeschränkt ist, kann seine Elektronendichte trotz der geringen Besetzung in der Differenz-Fourier-Synthese noch gefunden werden, eine Verfeinerung ist allerdings nicht mehr möglich. Aus den in der Differenz-Fourier-Synthese bestimmten C- und F-Lagen ergibt sich, daß sich C in der Mitte der Unterwürfel befindet, F auf jeder Raumdiagonale mit derselben Wahrscheinlichkeit. Das ist auch zu erwarten, denn bei einer Besetzung von 0,5 CHF_3 sollten sich die großen Moleküle gegenseitig nicht mehr so beeinflussen, daß die Fluor-Atome bestimmte Lagen einnehmen. Es scheint aber so, daß die CHF_3-Moleküle als ganzes möglichst große Abstände voneinander haben, so daß jeweils nur jeder zweite Käfig zur Hälfte besetzt ist. Die Käfige der zweiten vierzähligen Lage, die in der leeren Verbindung gleichberechtigt sind, bleiben hier praktisch leer. Die für ein Hereinragen in die Fenster (siehe Abschnitt D.6.2.1.) erforderlichen Werte werden nicht gefunden. Es scheint, daß die Moleküle die Raumdiagonale bevorzugen, obwohl hier gemäß der Rechnung weniger Raum ist.
Geht man zum kleineren CH_3F über, so ist seine Elektronendichte, die 0,29 % zum Streuquerschnitt liefert, wegen seiner großen Beweglichkeit über den gesamten Käfig verschmiert. Lediglich in der Mitte der Käfige läßt sich etwas Elektronendichte lokalisieren.

Eine Rechnung ist deshalb nur durch Einsetzen eines Ersatz-Atoms, das etwa denselben Streuquerschnitt aufweist, möglich, durch dessen große Temperaturfaktoren die Elektronendichte des CH_3F erfaßt werden sollte. Es zeigt sich jedoch, daß auch in dieser Näherung nur ein Teil des CH_3F gefunden wird.
Bei $ZnPd(CN)_6.N_2$ schließlich bleibt der Schwerpunkt des Käfigs relativ leer, da sich dort nur die Bindungselektronen der Dreifachbindung befinden, und die zwei N-Atome haben wieder die Möglichkeit, sich auf den Raumdiagonalen auszurichten. Da das N_2-Molekül sehr klein ist, kann es aber auch alle dazwischen liegenden Lagen einnehmen. Zusätzlich ist sein Streuvermögen sehr gering. Obwohl hier von $CdPt(CN)_6$ zu $ZnPd(CN)_6$ übergegangen wurde, beträgt der Beitrag des N_2 unter der Annahme einer Füllung von 0,9 N_2 nur 0,31 % zum Streuquerschnitt. Tatsächlich läßt sich der N_2 zwar in der Differenz-Fourier-Synthese finden, aber seine Elektronendichte ist sehr gering, und eine Rechnung gelingt nur unter Verschmierung der Elektronendichte über den gesamten Käfig.

Für $CdPt(CN)_6.CH_3OH$ würde der Streubeitrag des CH_3OH 0,11 % betragen, im Vergleich zu 0,29 % in $CdPt(CN)_6.1,9CH_3F$ und 0,20 % in $CdPt(CN)_6.0,5CHF_3$, für $CdPt(CN)_6.H_2O$ sogar nur 0,08 %. Hinzu kommt, daß Wasser obendrein noch sehr gut beweglich sein sollte. Bei CH_3OH jedoch sollte wegen der Größe die Beweglichkeit wieder eingeschränkt sein, so daß man hier möglicherweise wie bei $CdPt(CN)_6.0,5CHF_3$ die Atome finden kann. In der Differenz-Fourier-Synthese läßt sich jedoch kein CH_3OH finden, und es ist den restlichen Untersuchungen nach auch nicht im Käfig vorhanden.

Wie die Einkristallstrukturanalysen gezeigt haben, entsprechen die Clathrate der schweren Edelgase und des H_2S weitgehend der Raumgruppe Fm3m (siehe Abb. 21 in Abschnitt D.8.2.2.3.). Bei der Größe der Gastatome, die sogar eine Aufweitung des Gitters bewirken, wäre aber gerade eine alternative Besetzung der Löcher gut verständlich. Man muß allerdings feststellen, daß sich die Übereinstimmung mit der Raumgruppe Fm3m nicht nur mit einer rein statistischen Verteilung der Gastatome und -moleküle erklären läßt,

sondern daß ebenso gut eine Domänenbildung möglich ist. Röntgenographisch kann man zwischen diesen zwei Möglichkeiten nicht unterscheiden. Bei der CH_3F- und der CHF_3-Verbindung wurden in der Differenz-Fourier-Synthese Elektronendichten gefunden, die für die Raumgruppe F23 sprechen. Es hat sich allerdings gezeigt, daß die Gleichverteilung von den Reflexen, die man aus Extinktionsgründen herausnimmt, abhängt.
In Tabelle 52 sind die interatomaren Abstände in den Clathraten und in den jeweiligen leeren Verbindungen zusammengestellt. Es zeigt sich, daß sich die Dehnung der Achsen auf alle Bindungen zu verteilen scheint, wobei bei den Kr- und Xe-Clathraten des $CdPt(CN)_6$, wo sich das Gastatom röntgenographisch am besten lokalisieren ließ, die C-N-Bindung am meisten gedehnt wird.

Tabelle 52

Interatomare Abstände in den Clathraten und den entsprechenden leeren Käfigen

Verbindung	Interatomare Abstände in Angström				
	Pd(Pt)-C	C - N	M - N	Gas - C	Gas - N
$CdPt(CN)_6$	2,004(5)	1,145(5)	2,320		
$CdPt(CN)_6 . 1,1Xe$(64bar)	2,006(5)	1,156(8)	2,326	3,950(1)	3,903(1)
$CdPt(CN)_6 . 0,8Xe$(53bar)	2,005(9)	1,152(13)	2,330	3,950(2)	3,902(1)
$CdPt(CN)_6 . 1,2Xe$(26bar)	2,006(8)	1,155(12)	2,327	3,950(2)	3,902(1)
$CdPt(CN)_6 . 1,1Kr$(64bar)	1,993(7)	1,168(11)	2,313	3,943(1)	3,895(1)
$CdPt(CN)_6 . 1,7Ar$(200bar)	2,003(11)	1,139(16)	2,325	3,934(2)	3,887(1)
$CdPd(CN)_6$	1,985(6)	1,156(9)	2,314		
$CdPd(CN)_6 . 1,0Xe$(64bar)	2,003(4)	1,143(7)	2,324	3,937(1)	3,890(1)
$MnPt(CN)_6$	2,005(2)	1,152(2)	2,220		
$MnPt(CN)_6 . 1,6H_2S$(19bar)	2,009(8)	1,145(11)	2,236	3,872	3,839
$ZnPd(CN)_6$	1,998(3)	1,147(6)	2,131		
$ZnPd(CN)_6 . 0,7N_2$(200bar)	2,000(6)	1,141(8)	2,140	3,789	3,768

Bei den schlechter lokalisierbaren Gastatomen muß man für eine Diskussion beachten, daß das N-Atom der CN-Gruppe in der leeren Verbindung relativ große anisotrope Temperaturfaktoren aufweist. Da die schlechter lokalisierbaren Gastatome und -moleküle sehr große Tem-

peraturfaktoren haben, wird hierbei möglicherweise Elektronendichte des N miterfaßt und dadurch dessen Lage etwas verschoben. So zeigt ein Vergleich der interatomaren Abstände in $ZnPd(CN)_6$ und $ZnPd(CN)_6.N_2$, daß hier im Clathrat der C-N-Abstand verkleinert und dafür der Zn-N-Abstand vergrößert ist. Das ist natürlich nicht sinnvoll.
Die Verkürzung der CN-Bindung bei $CdPd(CN)_6.Xe$ dürfte ihren Grund in der schon im Abschnitt C.2.1. erklärten schlechten Unterscheidbarkeit der Atome haben.

D.8.3. Magnetische Messungen

D.8.3.1. Theoretische Grundlagen

Bringt man einen Stoff in ein Magnetfeld der Stärke H, so herrscht in ihm die magnetische Induktion B. Es gilt:

$$B = \mu_o(H + M) = \mu_o(H + J/\mu_o),$$

wobei J die magnetische Polarisation, $M = J/\mu_o$ die Magnetisierung und μ_o die Induktionskonstante ist. In der vorliegenden Arbeit wird das SI-Maßsystem verwendet, in dem μ_o, die Induktionskonstante = $4\pi.10^{-7}(VsA^{-1}m^{-1})$ ist.
Division der Gleichung durch H ergibt:

$$B/H = \mu_o\ (1 + \chi), \text{ wobei } \chi = M/H\ .$$

χ ist dimensionslos und wird Volumensuszeptibilität genannt. $B/\mu_o H$ ist die relative Permeabilität μ_r, die das Verhältnis der Kraftliniendichte innerhalb der Substanz zur Dichte in demselben Raumteil ohne Probe angibt. $\mu_o.\mu_r$ ist die absolute Permeabilität (29).

Bei Messungen mit der Magnetwaage bestimmt man Kraftänderungen, deshalb verwendet man hier die Massensuszeptibilität χ_m. Sie ergibt sich durch Division der Volumensuszeptibilität durch die Dichte und hat deshalb die Dimension m^3/kg:

$$\chi_m = \chi_v/\rho\ .$$

Durch Multiplikation mit der Molmasse M_{Mol} in kg/mol erhält man die Molsuszeptibilität χ_{Mol} in m^3/mol

$$\chi_{Mol} = \chi_m.M_{Mol}\ .$$

Sie wird zum Vergleich der magnetischen Eigenschaften verschiedener Stoffe verwendet (30).
Man unterscheidet nun diamagnetische und paramagnetische Stoffe, je nach Vorzeichen der Suszeptibilität.

D.8.3.1.1. Diamagnetismus

Diamagnetismus ist in allen Stoffen vorhanden. Er ergibt sich durch die Elektronen in den abgeschlossenen Schalen. Gemäß dem Larmor'schen Theorem ist in einem Magnetfeld H die Bewegung der Elektronen um einen zentralen Kern in erster Ordnung dieselbe wie in Abwesenheit des Magnetfeldes außer einer zusätzlichen Präzession der Elektronenbahnen mit der Kreisfrequenz

$$\omega = \frac{e\,B}{2m} ,$$

wobei e = Elementarladung
m = Elektronenmasse ist.
So entsteht um den Kern ein Strom, dessen magnetisches Moment dem äußeren Magnetfeld entgegengerichtet ist (Lenz'sche Regel). Für 1 Mol Atome, die Elektronen auf verschiedenen Bahnradien R_i enthalten, erhält man hieraus die klassische Langevin'sche Gleichung für die Suszeptibilität:

$$\chi_{Mol} = -\mu_o \frac{e^2 N_L}{6m} \sum_{i}^{n} \bar{R}_i^{\,2} ,$$

wobei N_L = Loschmidt'sche Zahl ist.
Wie man sieht, ist der Diamagnetismus nicht von der Temperatur abhängig. Da er jedoch in allen Stoffen - auch paramagnetischen - vorhanden ist, muß man die Messungen paramagnetischer Substanzen für ihren Diamagnetismus korrigieren. Diesen Diamagnetismus erhält man gewöhnlich durch Addition von Atom- oder Gruppeninkrementen, die man in der Literatur (31) findet. Bei den Hexacyanoplatinaten hat man jedoch mit $CdPt(CN)_6$ eine leere diamagnetische Verbindung zur Verfügung. Deshalb ist es möglich, die Korrektur für den Diamagnetismus des $Pt(CN)_6$ daraus zu berechnen und nur die Inkremente für das jeweilige Metall zu ersetzen. Bei den Clathraten muß man zusätzlich den errechneten Diamagnetismus für das jeweilige Gastmolekül abziehen.

D.8.3.1.2. Paramagnetismus

Paramagnetismus findet man bei Atomen oder Ionen mit nicht vollständig besetzten Schalen. Er wird durch die magnetischen Momente der ungepaarten Elektronen verursacht, die bei Anlegen eines Magnetfeldes ausgerichtet werden und dieses verstärken. Dieser Paramagnetismus setzt sich im allgemeinen aus Spin- und Bahnmomenten zusammen und ist temperaturabhängig. P. Curie stellte aus experimentellen Daten ein Gesetz für die Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität auf:

$$\chi = \frac{C}{T} ,$$

wobei C eine für die jeweilige Substanz charakteristische Konstante ist.
Später fand P. Weiss an Übergangsmetallverbindungen, daß zwar die Funktion $1/\chi = f(T)$ eine Gerade ist, diese aber nicht immer durch den Ursprung gehen muß. Es gilt hier dann das Curie-Weiss'-sche Gesetz:

$$\frac{1}{\chi} = \frac{T - \theta}{C} .$$

Die paramagnetische Curie-Tkmperatur θ ist eine Stoffkonstante und gibt je nach Größe und Vorzeichen Wechselwirkungen zwischen den magnetischen Momenten der einzelnen Atome wieder.
Langevin hat auf klassische Art auch für den Paramagnetismus eine Gleichung abgeleitet:

$$\chi_{Mol} = \frac{\mu_o \cdot N_L \cdot \mu^2}{3kT} .$$

Hierbei ist μ das magnetische Moment des Teilchens und k die Boltzmann'sche Konstante.
Hieraus ergibt sich die Curie-Konstante C des Curie'schen Gesetzes zu:

$$C = \frac{\mu_o \cdot N_L \cdot \mu^2}{3k} .$$

Gemäß der Quantenmechanik muß man Gesamtdrehimpulsquantenzahlen berücksichtigen.
Man erhält dann für den Fall großer Multiplettaufspaltung ($\Delta E_j \gg kT$):

$$\chi_{Mol} = \frac{\mu_o N_L \cdot (g \cdot \mu_B)^2}{3kT} [J\ (J+1)] .$$

Hierbei ist J die Gesamtdrehimpulsquantenzahl, g der Landéfaktor, der das gyromagnetische Verhältnis von Drehimpuls zu magnetischem Moment der Elektronen angibt, und μ_B das sogenannte Bohr'sche Magneton. Dieses ist aus Naturkonstanten definiert:

$$\mu_B = \frac{eh}{4\pi m} ,$$

wobei h das Plancksche Wirkungsquantum ist.

Für kleine Multiplettaufspaltung wird die Größe $g\sqrt{J(J+1)}$ durch $\sqrt{L(L+1) + 4S(S+1)}$ ersetzt, wobei L die Bahndrehimpulsquantenzahl und S die Spinquantenzahl ist.
Für die 3d-Metalle spielen jedoch die Bahnmomente meist keine Rolle. Es resultiert der "nur-Spin-Magnetismus" und bei kleiner Multiplettaufspaltung ergibt sich:

$$\chi_{Mol} = \frac{\mu_o \cdot N_L \cdot (2\mu_B)^2}{3kT} [S(S+1)] .$$

Mit Hilfe der Langevin-Gleichung kann man ein experimentelles magnetisches Moment berechnen:

$$\mu_{exp} = \sqrt{\frac{3kT \cdot \chi_{Mol}}{\mu_o \cdot N_L}}$$

beziehungsweise

$$\mu_{exp} = \sqrt{\frac{3k\ (T-\theta) \cdot \chi_{Mol}}{\mu_o \cdot N_L}} ,$$

wenn die Verbindung dem Curie-Weiss'schen Gesetz gehorcht. Ein Vergleich der Langevin-Gleichung mit der Quantenmechanik zeigt, daß

$$\mu = 2\mu_b \sqrt{S(S+1)} \equiv \mu_{eff} .$$

Hieraus läßt sich das effektive magnetische Moment μ_{eff} berechnen.
Teilt man die magnetischen Momente durch μ_B, so erhält man die experimentelle bzw. effektive Zahl Bohrscher Magnetonen n (3O):

$$\frac{\mu_{exp}}{\mu_B} = n_{exp} \qquad \frac{\mu_{eff}}{\mu_B} = n_{eff} .$$

D.8.3.2. Experimentelles Vorgehen

Die Verbindungen wurden an einer Faraday-Waage (32) durch Kühlung mit N_2 in einem Bereich von 120 - 300 K vermessen. Dazu wurde zunächst das Gewicht des leeren Gefäßes bei den unterschiedlichen Magnetfeldstärken ($3{,}6.10^5$ - 6.10^5 A/m) bestimmt, anschließend die Substanzen. Deren Massensuszeptibilität wurde dann nach

$$\chi_m \left[10^9\right] = \frac{m_{Substanz} - m_{Leergefäß}}{Einwaage} \cdot \beta \left[\frac{m^3}{kg}\right]$$

für ein bestimmtes Magnetfeld berechnet. β ist hierbei ein Eichfaktor für die unterschiedlichen Magnetfeldstärken. Durch Multiplikation mit dem Molekulargewicht erhält man hieraus die Molsuszeptibilitäten, aus denen μ_{exp} und n_{exp} berechnet werden.
Das leere diamagnetische $CdPt(CN)_6$ sowie $CdPt(CN)_6.NO$ wurden zusätzlich durch Kühlung mit He bis 4 K herunter gemessen.

D.8.3.3. Messungen

D.8.3.3.1. Die leeren HexacyanoplatinatVerbindungen

Für die Vermessungen der leeren Hexacyanoplatinate wurden Pulver verwendet, die aus p.a. Substanzen gefällt waren. Lediglich von $CdPt(CN)_6$ wurden Kristalle verwendet, da die entsprechenden Clathrate als Kristalle vorlagen.

Für die Korrektur des Diamagnetismus wurde der Wert von $CdPt(CN)_6$ suprapur bei 300 K verwendet. Von diesem wurde der Diamagnetismus von Cd abgezogen, um den Diamagnetismus von $Pt(CN)_6^{2-}$ zu erhalten und die Inkremente für die anderen Metalle addiert. Für Fe, Co und Ni, bei denen analytisch Wasser gefunden wurde, wurde der entsprechende Wassergehalt dazugezählt, wobei die Suszeptibilität des Wassers in der Verbindung als $1{,}9.10^{-10}$ m^3/Mol angenommen wurde. Die Abb. 22 bis 26 zeigen die Kurven, die bei einer Auftragung $1/\chi$ gegen T erhalten wurden. Leider stand hier für die tieferen Temperaturen keine Meßmöglichkeit zur Verfügung.

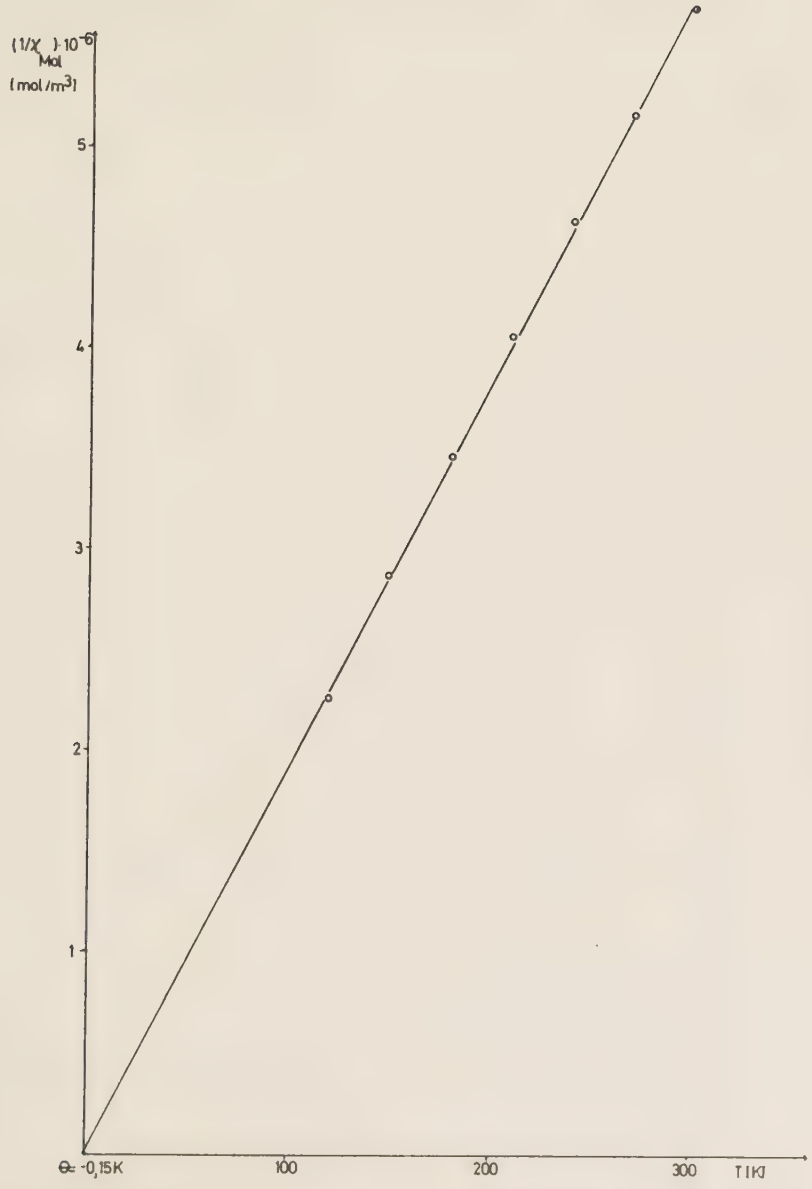


Abbildung 22

Reziproke Molsuszeptibilitäten von $MnPt(CN)_6$

Abbildung 23

Reziproke Molsuszeptibilitäten von $FePt(CN)_6 \cdot 1H_2O$

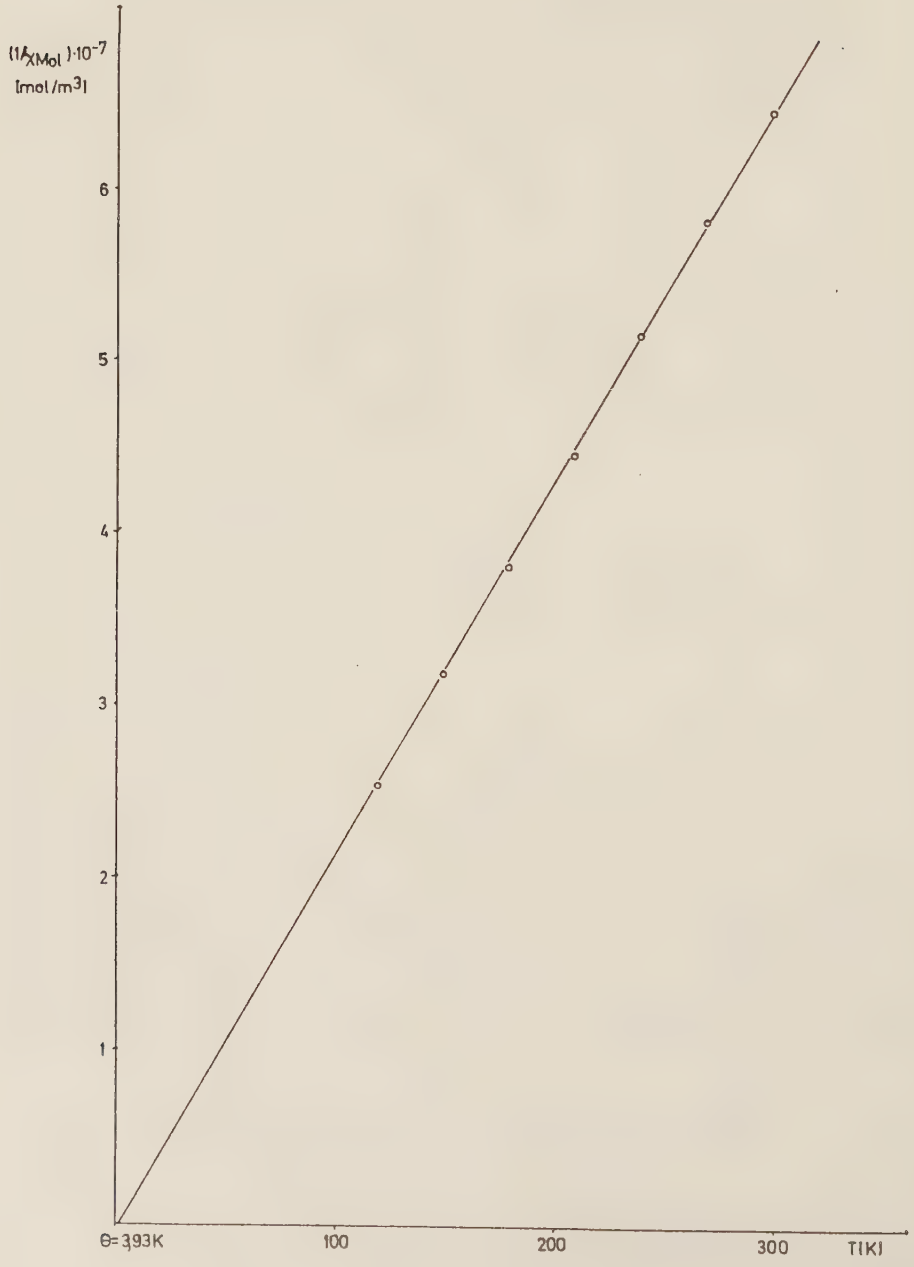


Abbildung 24

Reziproke Molsuszeptibilitäten von $CoPt(CN)_6 \cdot 1,5H_2O$

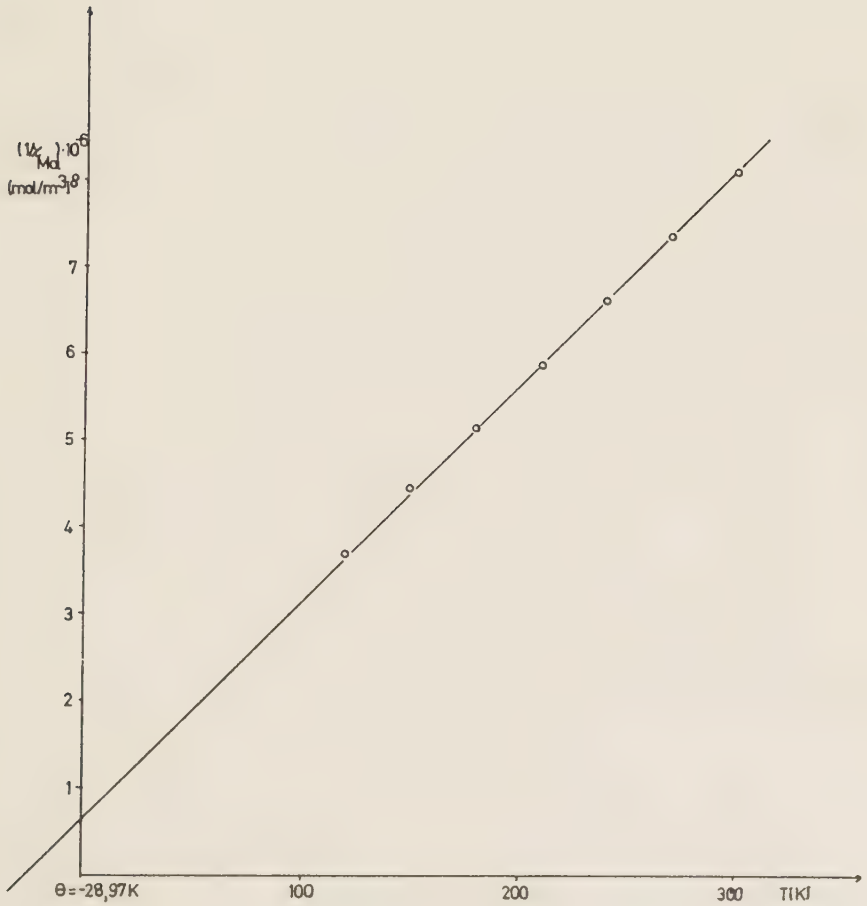


Abbildung 25

Reziproke Molsuszeptibilitäten von $NiPt(CN)_6 \cdot 2H_2O$

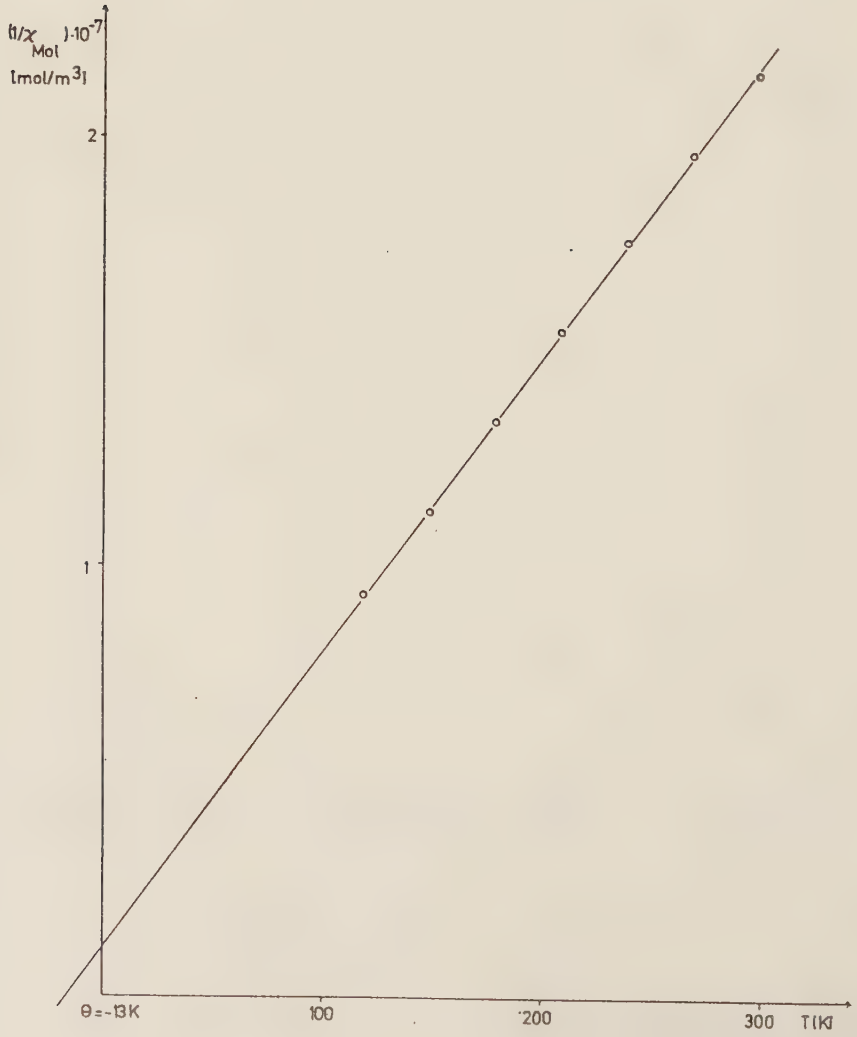
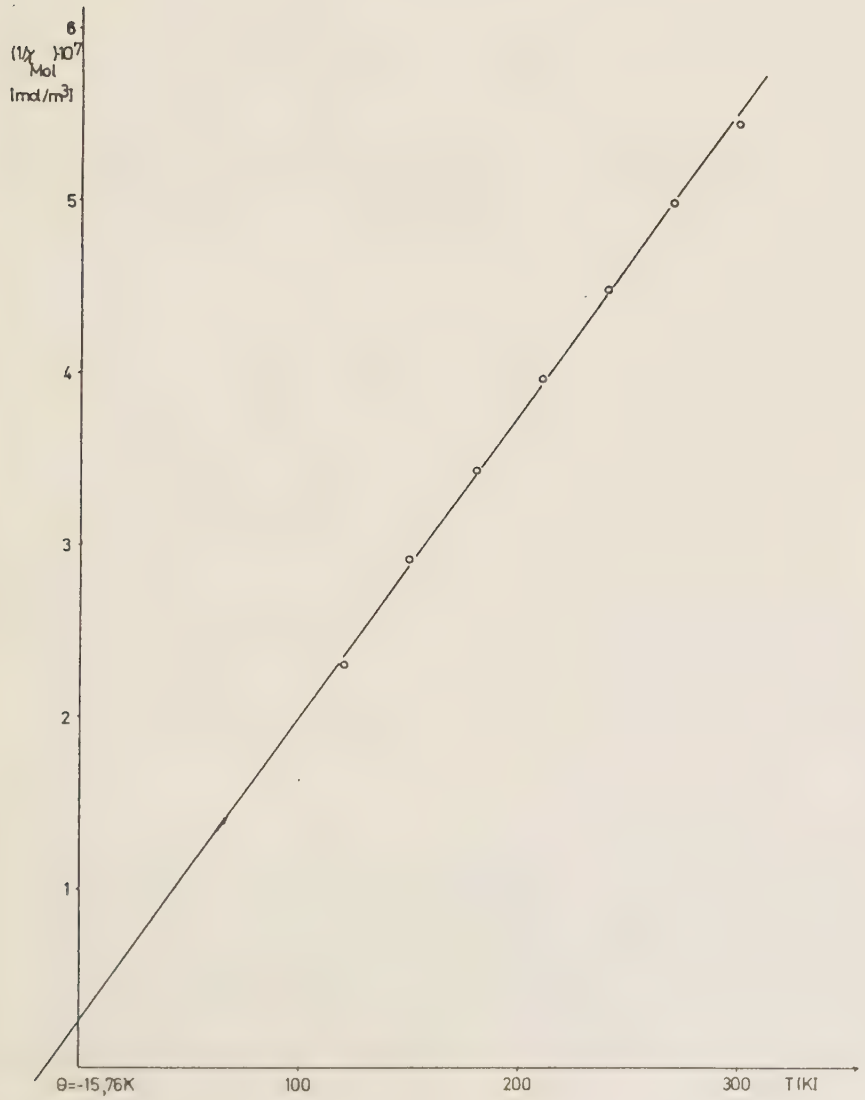


Abbildung 26

Reziproke Molsuszeptibilitäten von $CuPt(CN)_6$



Wie man sieht, liegen die Meßpunkte im Meßbereich recht gut auf Geraden. Unter der Annahme, daß auch bei tieferen Temperaturen keine zusätzlichen Effekte auftreten, gehorchen alle Verbindungen dem Curie-Weiss'schen Gesetz mit Curie-Temperaturen von -0,15K(Mn), +3,93K(Fe), -28,97K(Co), -13,01K(Ni) und -15,76K(Cu).

Hieraus wurden nach

$$\mu_{exp} = \frac{3k\ (T-\theta).\chi_{Mol}}{\mu_o \cdot N_L} \quad \text{und} \quad \frac{\mu_{exp}}{\mu_B} = n_{exp}$$

das experimentelle magnetische Moment μ_{exp} und die experimentelle Zahl Bohrscher Magnetonen berechnet. Die erhaltenen Werte sind in Tabelle 53 zusammengefaßt.

Tabelle 53

Experimentelle Zahl Bohrscher Magnetonen für die Hexacyanoplatinate bei verschiedenen Temperaturen

Verbindung	Temperatur in Kelvin						
	300	270	240	210	180	150	120
$MnPt(CN)_6$	5,782	5,766	5,741	5,744	5,759	5,764	5,799
$FePt(CN)_6 .1\ H_2O$	5,405	5,402	5,407	5,429	5,418	5,395	5,396
$CoPt(CN)_6 .1,5\ H_2O$	5,075	5,075	5,078	5,084	5,086	5,070	5,071
$NiPt(CN)_6 .2\ H_2O$	3,050	3,037	3,028	3,035	3,033	3,035	3,062
$CuPt(CN)_6$	1,912	1,904	1,899	1,896	1,897	1,898	1,929

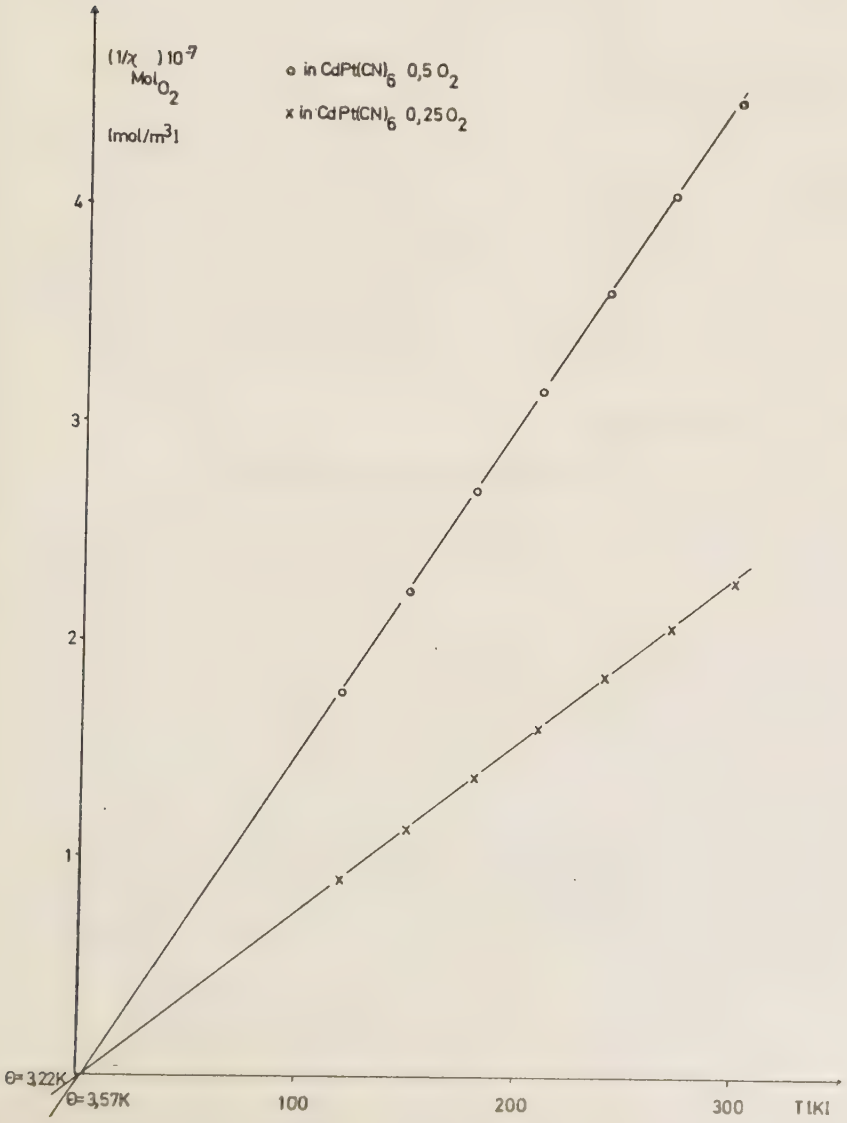
D.8.3.3.2. $CdPt(CN)_6 \cdot O_2$

Sauerstoff scheint, wie in Abschnitt D.6.3.3.1. erwähnt, aus $CdPt(CN)_6$ wieder zu entweichen, allerdings äußerst langsam. Eine kurz vor der magnetischen Messung angefertigte Analyse ergab 0,7 O_2, die entsprechende Dichte nur 0,5 O_2. Es wurde daher die Massensuszeptibilität des Clathrats bestimmt und als Molekulargewicht das von $CdPt(CN)_6 .0,5O_2$ eingesetzt. Von den so erhaltenen Werten wurde die Molsuszeptibilität des leeren $CdPt(CN)_6$ abgezogen, um den Pa-

ramagnetismus des Sauerstoffs im Clathrat zu bestimmen. Abb. 27 zeigt die für den Sauerstoff in $CdPt(CN)_6 .0,5\ O_2$ erhaltene $(1/\chi_{Mol}, T)$-Kurve.

Abbildung 27

Reziproke Molsuszeptibilitäten von O_2 in $CdPt(CN)_6 .xO_2$



D.8.3.3.3. $CdPt(CN)_6.NO$

Hier bestand die Möglichkeit, die Verbindung durch Kühlung mit Helium bis 4 K zu vermessen. Hierfür mußte auch die Vergleichssubstanz $CdPt(CN)_6$ noch bis 4 K herunter vermessen werden. Um Verunreinigungen möglichst auszuschalten, wurden die Kristalle mit Suprapursubstanzen gezüchtet. Das Gas NO stand allerdings nur in der Qualität 99% (Laborgas) zur Verfügung. Ein Vergleich der Messung mit p.a. Substanzen gezüchteter Kristalle und solcher mit Suprapursubstanzen zeigte tatsächlich, daß im p.a. $CdPt(CN)_6$ parmagnetische Verunreinigungen vorliegen (siehe Abb. 28). Ansonsten wurde wieder wie bei $CdPt(CN)_6.O_2$ vorgegangen.
Da NO, wie im Abschnitt D.6.3.4. beschrieben, den Käfig wieder zu verlassen scheint, ergibt sich hier wie bei O_2 das Problem des NO-Gehaltes. Da bei einem ersten Versuch eine am nächsten Tag durchgeführte Analyse O,5 NO ergab, kann man mit Sicherheit annehmen, daß der NO-Gehalt bei der magnetischen Messung, die am Tag der Isolierung durchgeführt wurde, größer als O,5 war. Deshalb wurden die Molsuszeptibilitäten für die Gehalte O,7, O,6 und O,5 berechnet und alle drei Kurven in Abbildung 29 eingetragen.

D.8.3.4. Diskussion

D.8.3.4.1. Die leeren Hexacyanoplatinatverbindungen

Betrachtet man das leere diamagnetische $CdPt(CN)_6$, so zeigt sich, daß dessen Diamagnetismus nicht, wie er sollte, temperaturunabhängig ist, sondern daß er mit fallender Temperatur abnimmt. Man kann also annehmen, daß dieser Effekt durch paramagnetische Verunreinigungen verursacht wird. Ein Vergleich des aus Suprapursubstanzen gezüchteten $CdPt(CN)_6$ mit dem aus p.a. Substanzen gezüchteten bestätigt diese Vermutung: Das sehr reine $CdPt(CN)_6$ zeigt einen stärkeren Diamagnetismus, der bedeutend weniger von der Temperatur abhängt (siehe Abb. 28). Da vermutlich der größte Teil der Verunreinigungen durch das Gel eingeschleppt wurde, wurde zur Korrektur der Diamagnetismus des suprapur $CdPt(CN)_6$ bei 300 K verwendet, da hier auch das Gel aus $Si(OC_2H_5)_4$, das durch Destillation gereinigt worden war, hergestellt wurde (siehe Abschnitt G.1.1.9.).

Abbildung 28

Magnetismus von p.a. und suprapur $CdPt(CN)_6$

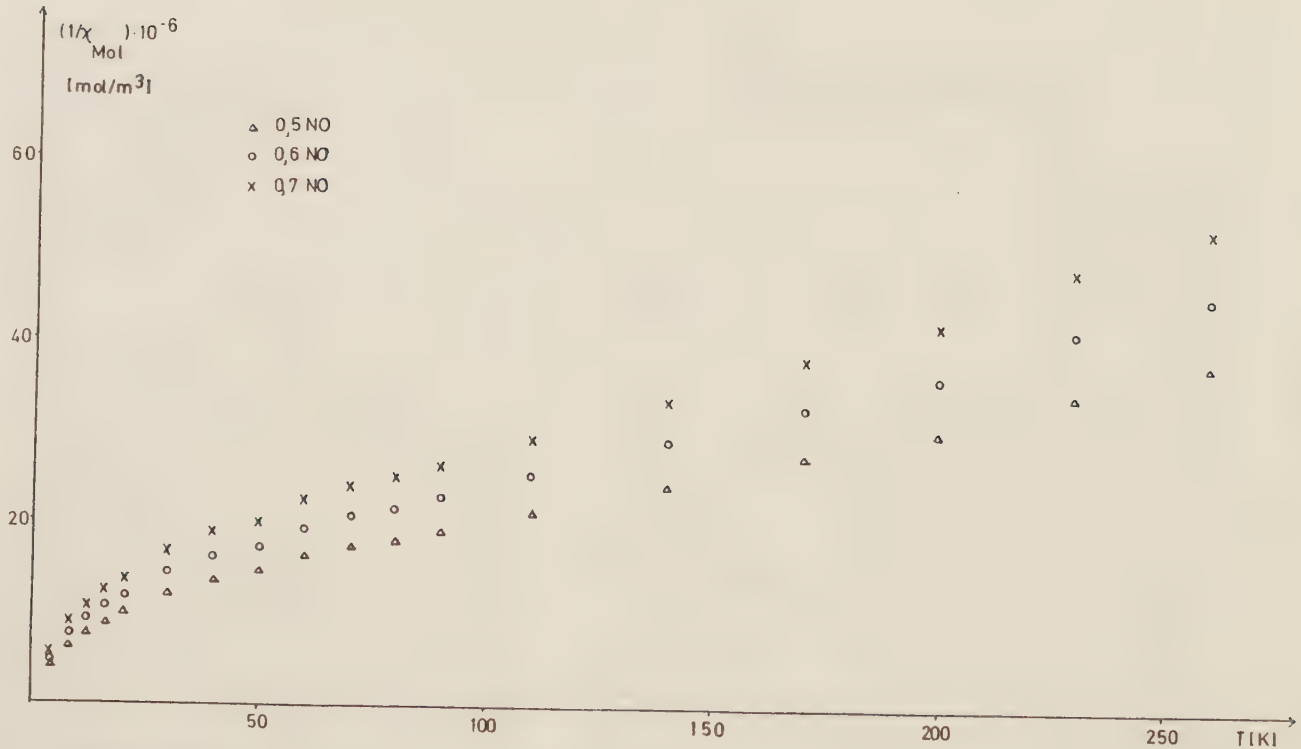


Abbildung 29

Reziproke Molsuszeptibilitäten von NO in $CdPt(CN)_6 \cdot xNO$

Vergleicht man die erhaltenen experimentellen Bohrschen Magnetonen mit den effektiven Bohrschen Magnetonen, die man unter Annahme eines reinen Spinmagnetismus für den Hochspinfall berechnet, so sind sie in einigermaßen guter Übereinstimmung (siehe Tabelle 54). Es handelt sich also eindeutig um Hochspinkomplexe. Die nur mäßige Übereinstimmung liegt an der schlechten Näherung eines Nur-Spin-Magnetismus. Eine bessere Näherung ergibt sich, wenn man auch für die 3d-Ionen eine Spin-Bahn-Kopplung berücksichtigt.

Tabelle 54

Effektive und experimentelle Zahl Bohrscher Magnetonen bei den Hexacyanoplatinaten

Verbindung	n_{eff} s.o.	n_{eff}	n_{exp} (Mittelwert)
$MnPt(CN)_6$	5,92	5,92	5,765
$FePt(CN)_6.1\ H_2O$	4,90	5,64	5,407
$CoPt(CN)_6.1{,}5H_2O$	3,87	5,21	5,077
$NiPt(CN)_6.2\ H_2O$	2,83	3,144	3,040
$CuPt(CN)_6$	1,73	1,936	1,905

Zwar sind in den 3d-Metallkomplexen durch das Kristallfeld die Beiträge, die die $d_{x^2-y^2}$- und d_{z^2} -Orbitale zum magnetischen Bahnmoment liefern, unterdrückt, die d_ε-Orbitale jedoch können einen Beitrag zum magnetischen Moment liefern, wenn sie unterschiedlich besetzt sind. Deshalb können im Oktaederfeld die Konfigurationen $d_\varepsilon^{1,2,4,5}$ Bahnmomentbeiträge haben.
Tabelle 55 gibt einen Überblick über die Konfigurationen und Kristallfeldgrundterme der d-Ionen im schwachen Oktaederfeld, das man bei Hochspinkomplexen vorliegen hat. Wie man sieht, sind die Bahnbeiträge in erster Näherung auf die Kristallfeldgrundterme T

beschränkt. A- und E-Grundterme liefern hiernach keinen Beitrag zur Spin-Bahn-Kopplung. Dies erklärt die schlechte Übereinstimmung bei $FePt(CN)_6$ und $CoPt(CN)_6$.

Tabelle 55

Konfigurationen und Kristallfeldgrundterme
im schwachen Oktaederfeld (Hoch-Spin-Komplexe)

d - Konfiguration	d^1	d^2	d^3	d^4	d^5	d^6	d^7	d^8	d^9
freies Ion (Grundterm)	$^2D_{3/2}$	$^3F_2$	$^4F_{3/2}$	$^5D_0$	$^6S_{5/2}$	$^5D_4$	$^4F_{9/2}$	$^3F_4$	$^2D_{5/2}$
Konfiguration im schwachen Oktaederfeld	d_ε^1	d_ε^2	d_ε^3	$d_\varepsilon^3 d_\gamma^1$	$d_\varepsilon^3 d_\gamma^2$	$d_\varepsilon^4 d_\gamma^2$	$d_\varepsilon^5 d_\gamma^2$	$d_\varepsilon^6 d_\gamma^2$	$d_\varepsilon^6 d_\gamma^3$
Grundterm im schwachen Oktaederfeld	$^2T_{2g}$	$^3T_{1g}$	$^4A_{2g}$	^5E_g	$^6A_{1g}$	$^5T_{2g}$	$^4T_{1g}$	$^3A_{2g}$	^2E_g

In höheren Näherungen treten jedoch auch bei A- und E-Grundtermen Beiträge zum Bahnmoment auf. Diese werden durch Wechselbeziehungen mit angeregten Zuständen gleicher Multiplizität bewirkt. Für diesen Spin-Bahn-Beitrag gilt

$$\mu_{eff} = \mu_{s.o.} \left(1 - \alpha \frac{\lambda}{10 D_q}\right) .$$

Hierbei ist $\mu_{s.o.}$ der Nur-Spinwert

$\alpha = 4$ für Grundterm A_2
$\alpha = 2$ " " E
$\alpha = 0$ " " A_1
λ der Spinbahnkopplungsparameter
$10\ D_q$ die Kristallfeldaufspaltung.

λ läßt sich mit Hilfe der Spinbahnkonstante ζ berechnen, die man der Literatur (33) entnehmen kann.

$$\lambda = \pm \frac{\zeta d^r}{2S} .$$

Die hieraus berechneten Werte sind ebenfalls in Tabelle 54 für die Mn-, Ni- und Cu-Verbindungen angegeben. Man sieht, jetzt ist die Übereinstimmung gut. Die so ermittelten $\frac{\mu_{eff}}{\mu_B}$-Werte sollten von der Temperatur unabhängig sein, was auch gefunden wurde.

Komplizierter wird es für die Fe- und Co-Verbindungen, die T-Grundterme besitzen. Die Bahnentartung der d_ε-Orbitale ist nämlich nie voll ausgebildet, weil durch die Spin-Bahn-Kopplung eine Multiplettaufspaltung des Grundterms auftritt. Das verbleibende Bahnmoment ist von der Temperatur abhängig. Wichtig ist hier die Größe $\frac{kT}{\lambda}$. Da die quantitative Berechnung sehr schwierig ist, hat man Diagramme berechnet, die die Zahl der effektiven Bohrschen Magnetonen für T-Grundterme mit bestimmter e^--Konfiguration als Funktionen des Quotienten $\frac{kT}{|\lambda|}$ angeben (Kotani-Diagramme). Hieraus kann man die bei bestimmten Temperaturen zu erwartenden Zahlen der effektiven Bohrschen Magnetonen entnehmen. Entnimmt man die Werte für Fe^{2+} und Co^{2+} solchen Diagrammen (34), so erhält man für 300 K die in Tabelle 54 angegebenen Werte. Wie man sieht, sind diese Werte in recht guter Übereinstimmung mit den gemessenen.

D.8.3.4.2. $\underline{CdPt(CN)_6.O_2}$

Wie in Teil E beschrieben, entweicht Sauerstoff aus $CdPt(CN)_6$. Allerdings erfolgt dieser Vorgang äußerst langsam, so daß man die Abnahme des Sauerstoffgehalts während der Messung vernachlässigen kann. Die verwendeten $CdPt(CN)_6.O_2$-Kristalle lagen zum Zeitpunkt der magnetischen Messung bereits mehrere Monate an der Luft. Die Messung zeigt eindeutig, daß paramagnetischer Sauerstoff im diamagnetischen Gitter vorhanden ist. Nimmt man den zur Zeit der magnetischen Messung aus einer Dichte ermittelten Gehalt von $CdPt(CN)_6.0{,}5\ O_2$ als gegeben an, so beträgt die Molsuszeptibilität des Sauerstoffs im Gitter bei 293,2 K $2{,}270.10^{-8}\ m^3/Mol$.
Für eine Berechnung der Suszeptibilität von Sauerstoff benötigt man die Gleichungen für zweiatomige Moleküle (35)

$$\chi_{mol} = \frac{\mu_o \cdot N_L \cdot (\mu_B)^2}{3kT} (\Lambda + 2\Sigma)^2$$

für Multiplettabstand $\gg$ kT und

$$\chi_{mol} = \frac{\mu_o \cdot N_L \cdot \mu_B^2}{3kT} (4S(S+1) + \Lambda^2)$$

für Multiplettabstand $\ll$ kT.

Für den Grundzustand $^3\Sigma$ des Sauerstoffmoleküls errechnet sich deshalb mit $\Lambda = 0$ und S bzw. $\Sigma = 1$ bei 293,2K eine Suszeptibilität von $2{,}144.10^{-8}$ bzw. $4{,}288.10^{-8} m^3$/Mol. Der in der Messung bestimmte Wert wäre einigermaßen in Übereinstimmung mit dem Wert für große Multiplettaufspaltung. In der Literatur (36) findet man jedoch für gasförmigen Sauerstoff bei Normaldruck und 293,2 K eine Suszeptibilität von $4{,}275.10^{-8} m^3$/Mol, was in guter Übereinstimmung mit dem Wert für kleine Multiplettaufspaltung ist. Da nicht anzunehmen ist, daß sich der Multiplettabstand des Sauerstoffs im Gitter so grundlegend ändert, ist der Grund für die geringe Suszeptibilität des O_2 woanders zu suchen.

Da, wie erwähnt, der Sauerstoff aus dem Gitter entweicht, allerdings äußerst langsam, besteht die Möglichkeit, daß bei der magnetischen Messung tatsächlich nur 0,25 O_2 im Gitter vorhanden waren und dieser sich wie gasförmiger Sauerstoff verhält. Dem widerspricht allerdings die zum selben Zeitpunkt ausgeführte Analyse. Abb. 27 (Abschnitt D.8.3.2.) gibt die für einen Gehalt von 0,25 O_2 berechnete $(1/\chi, T)$-Kurve. Die Molsuszeptibilität des O_2 bei 293.2 K würde hier $4{,}472.10^{-8} m^3$/Mol betragen. Da die Messungen nur im oberen Temperaturbereich gemacht wurden, kann man die durch Extrapolation erhaltene Curie-Temperatur von 3 K als im Bereich der Meßfehler liegend einstufen und feststellen, daß Sauerstoff auch im Käfig des $CdPt(CN)_6$ dem Curie'schen Gesetz folgt. Eine andere Möglichkeit der Erklärung der geringen Molsuszeptibilität des O_2 in $CdPt(CN)_6$ wäre ein Quencheffekt, der auch in flüssigem O_2 auftritt. Hier beträgt die Molsuszeptibilität bei 64,3 K nur noch $11{,}454.10^{-8}$ m^3/Mol. Dafür drücken sich die infolge der Dichte von $1{,}267.10^{-3} kg/m^3$ erzielten starken Wechselwirkungen in einer Curietemperatur von -71 K aus (37). Verringert man den mittleren Molekülabstand im flüssigen O_2 durch Zumischen von flüssigem N_2, so nimmt die Molsuszeptibilität zu und die Größe der Curietemperatur nimmt ab. So erhält man für eine Dichte des O_2-Anteils von $0{,}080.10^{-3} kg/m^3$ bei einer Curietemperatur von -2,2 K eine Molsuszeptibilität von $4{,}16.10^{-8} m^3$/Mol.

In $CdPt(CN)_6 \cdot 0,5\ O_2$ beträgt die Dichte des O_2 $0,081.10^{-3}$ kg/m^3, entspricht also letzterem Wert. Auch wurde keine Curietemperatur gefunden. Rechnet man die Molsuszeptibilitäten des O_2 in $CdPt(CN)_6 \cdot 0,5\ O_2$ auf 64,3 K um, so ergibt sich $10,826.10^{-8}$ m^3/Mol. Daß dieser Wert kleiner als der für flüssigen Sauerstoff ist, spricht gegen diese Erklärung.
Auf Grund der bisher vorliegenden Ergebnisse ist die Diskrepanz zwischen den Molsuszeptibilitäten des Sauerstoffs nicht erklärbar, eventuell ist sie eine Folge der Ungenauigkeit in den Analysen.

D.8.3.4.3. $\underline{CdPt(CN)_6 \cdot NO}$

Wie die Messungen zeigen, ist $CdPt(CN)_6 \cdot NO$ im Gegensatz zur leeren Verbindung paramagnetisch, NO also eindeutig in den Käfigen vorhanden. Zieht man, um den Paramagnetismus des NO im Gitter zu bestimmen, von den Meßwerten den Magnetismus der leeren Verbindung ab, so findet man unter der Annahme einer Füllung von 0,7 NO bei 291,7 K eine Molsuszeptibilität von $15,78.10^{-9}$ m^3/mol. In der Literatur ist für die Molsuszeptibilität des gasförmigen NO bei 293,2 K und 1 atm Druck $18,3.10^{-9}$ m^3/mol angegeben (38). Unter der Annahme, daß sich NO im Käfig wie ein freies Gas verhält, entspricht die gefundene Suszeptibilität einem NO-Gehalt von 0,6. Das stimmt auch recht gut mit der Tatsache überein, daß die Analyse am nächsten Tag 0,5 NO ergab.

Wie man aus Abbildung 29 (Abschnitt D.8.3.3.3.) ersieht, ergibt die Funktion $(1/\chi, T)$ für NO im Wirtsgitter $CdPt(CN)_6$ keine Gerade, sondern im Bereich tiefer Temperaturen nimmt die Suszeptibilität stärker zu. Hier ist also weder das Curie'sche noch das Curie-Weiss'sche Gesetz gültig. Ähnliches findet man in der Literatur (39) über Messungen am gasförmigen NO. Auch hier ist keines der beiden Gesetze gültig. Van Vleck stellte zur Erklärung des Verlaufs der Suszeptibilität unter Berücksichtigung der spektroskopischen Untersuchungen von NO eine Gleichung für den Verlauf von n_{eff} in Abhängigkeit von der Temperatur auf (35). Diese Funktion ist in Abbildung 30 dargestellt. Die Meßdaten aus der Literatur im Bereich von 100 - 300 K liegen recht gut auf dieser Kurve.

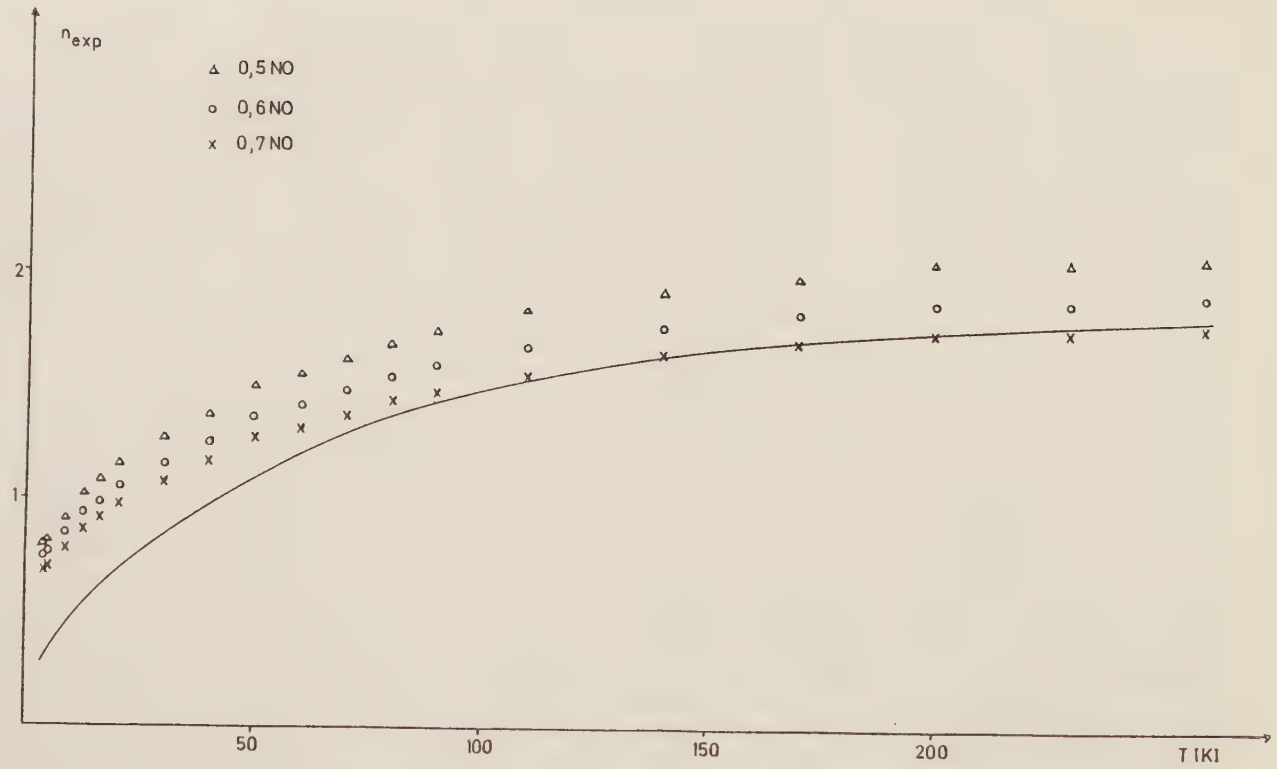


Abbildung 30

Experimentelle Bohrsche Magnetonen von NO in $CdPt(CN)_6 \cdot xNO$

In Abbildung 30 sind die im vorliegenden Versuch für NO im $CdPt(CN)_6$-Wirtsgitter ermittelten Werte von n_{exp} unter der Annahme unterschiedlicher NO-Gehalte mit eingetragen. Wie man sieht, liegen auch für $CdPt(CN)_6 \cdot 0{,}7$ NO die experimentellen Werte bis 100 K auf der Kurve. Im unteren Temperaturbereich nimmt allerdings n_{exp} bedeutend langsamer ab, als es die Kurve verlangt. Es scheint also, als verhielte sich NO im Käfig des $CdPt(CN)_6$ wie in der Gasphase. Auch der angenommene Gehalt von 0,6 - 0,7 NO scheint zu stimmen. Im flüssigen und festen Zustand beträgt der Paramagnetismus nur noch einen Bruchteil des Paramagnetismus des gasförmigen NO, was auf die Bildung von $(NO)_2$-Dimeren zurückzuführen ist. Diese Dimerisierung wird in der Einschlußverbindung offensichtlich verhindert.

D.8.4. Dielektrische Messungen

D.8.4.1. Theoretische Grundlagen

Bringt man ein Dielektrikum in ein elektrisches Feld E, so wird in diesem ein dem äußeren Feld entgegengerichtetes Dipolmoment induziert. Das pro Volumeneinheit induzierte elektrische Moment bezeichnet man als Polarisation P. Es gilt (29):

$$D = \varepsilon_o \cdot E + P = (1 + \xi)\varepsilon_o \cdot E = \varepsilon \cdot E \ ,$$

wobei

D = Dielektrische Verschiebungsdichte
ε_o = Influenzkonstante = $10^7/4\pi c^2$
ξ = elektrische Suszeptibilität
ε_r = relative Dielektrizitätskonstante = $\varepsilon/\varepsilon_o$
ε = Dielektrizitätskonstante.

Die Polarisierbarkeit α eines Atoms wird über das effektive elektrische Feld E_{eff} an dessen Ort definiert:

$$\mu_{ind} = \alpha E_{eff} \ .$$

Für die Molpolarisation $\boldsymbol{\alpha}$ erhält man nach Clausius und Mosotti:

$$\boldsymbol{\alpha} \equiv \frac{1}{3\varepsilon_o} N_A \cdot \alpha = \frac{\varepsilon_r - 1}{\varepsilon_r + 2} \cdot \frac{M}{\rho} \ .$$

Zu dieser Elektronenpolarisation kommt bei Molekülen mit einem stationären, elektrischen Dipolmoment die Orientierungspolarisation, die durch Ausrichtung der vorher regellos orientierten Moleküldipole zur Feldrichtung herrührt (Parelektrizität). Eine untergeordnete Rolle spielt auch die Atompolarisation.

Man erhält für das mittlere Molekülmoment

$$\frac{1}{3} \frac{|\mu|^2}{kT} |E_{eff}| \ .$$

Setzt man für

$$\alpha_{gesamt} = \left(\alpha + \frac{1}{3} \frac{|\mu|^2}{kT}\right) ,$$

so erhält man die Debye-Gleichung für die Elektronen- und die Orientierungspolarisation (40):

$$\alpha \equiv \frac{1}{3\varepsilon_o} N_A \left(\alpha + \frac{|\mu|^2}{3kT}\right) = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{M}{\rho} \ .$$

D.8.4.2. Experimentelles Vorgehen

Dielektrische Messungen wurden nur an $CdPt(CN)_6 . 1{,}9\ CH_3F$ und dem leeren $CdPt(CN)_6$ durchgeführt. Da die gezüchteten Kristalle würfelförmig waren und man für dielektrische Messungen ein möglichst großes Fläche/Dicke-Verhältnis benötigt, wurden die Kristalle von 0,7 - 1 mm Kantenlänge unter der Stereolupe mit einer Rasierklinge in 0,2 - 0,3 mm dicke Scheiben zerlegt. Diese wurden an den großen Flächen mit Leitgold versehen und 14 bzw. 12 Scheiben durch Verbinden mit einem Golddraht in Reihe geschaltet. Diese Anordnung wurde bei der Firma Siemens in einem Temperaturbereich von 100 - 300 K mit Frequenzen von 1 kHz bis 1 MHz vermessen. Aus den gemessenen Kapazitäten wurde mit

$$\varepsilon = \frac{C}{\varepsilon_o} \frac{d}{F}$$

die Dielektrizitätskonstante berechnet und gegen 1/T aufgetragen (siehe Abbildung 31). Abbildung 32 zeigt die hierbei gemessenen dielektrischen Verluste. Zur Berechnung der Dielektrizitätskonstanten des Käfigs wurde schließlich die Differenz der Dielektrizitätskonstanten der leeren und der gefüllten Verbindung gebildet und ebenfalls in Abbildung 31 eingetragen.

Abbildung 31

Dielektrizitätskonstanten von $CdPt(CN)_6$
und $CdPt(CN)_6 \cdot 1,9CH_3F$ und CH_3F in $CdPt(CN)_6 \cdot 1,9CH_3F$

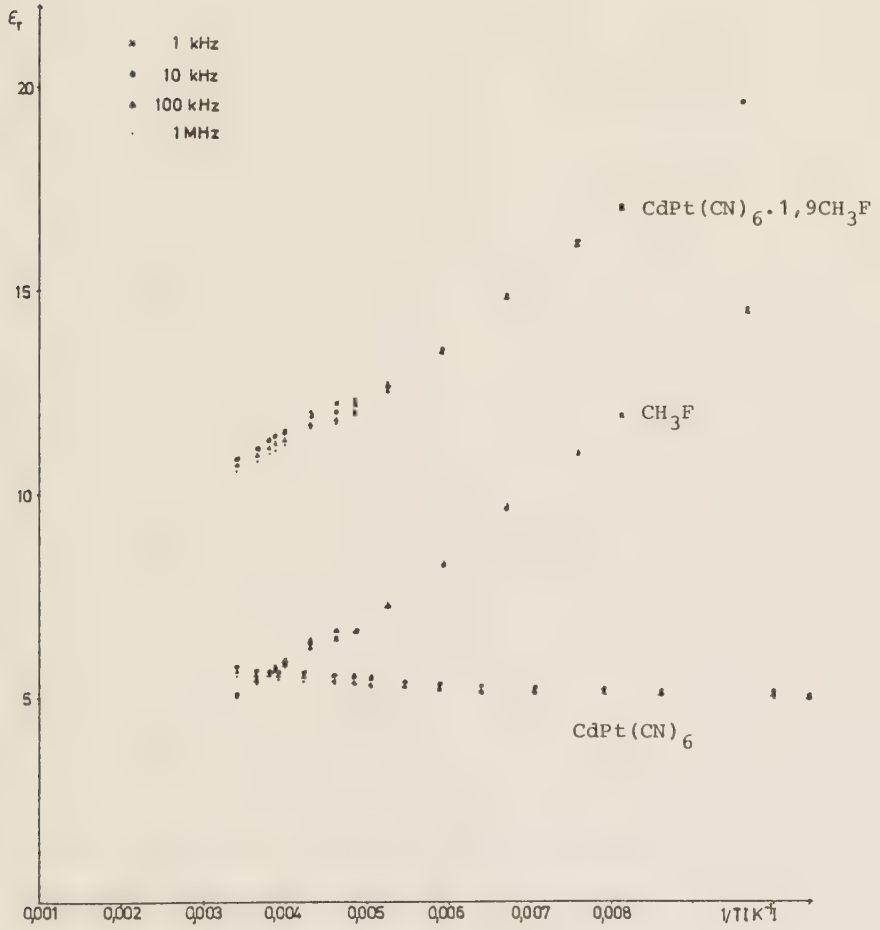
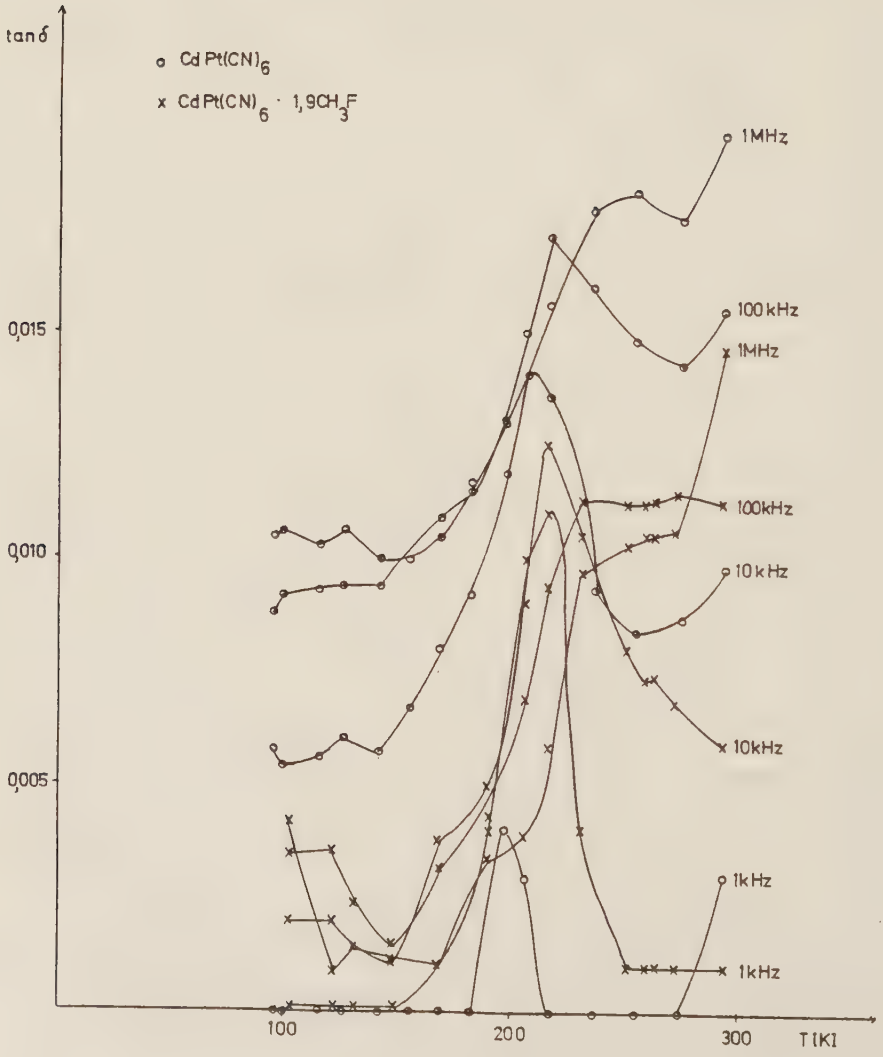


Abbildung 32

Dielektrische Verluste



D.8.4.3. Diskussion

In Abbildung 31 sieht man sofort das grundsätzlich verschiedene Verhalten der leeren Verbindung und des Clathrats. Auch hier zeigt sich eindeutig, daß CH_3F eingelagert wurde. Während ε_r bei der leeren Verbindung mit steigender Temperatur ganz leicht zunimmt, nimmt es beim Clathrat ab. Dies rührt daher, daß beim Parelektrikum die Temperaturbewegung der Ausrichtung der stationären Dipolmomente entgegenwirkt. Die Kurve weist im Meßbereich keine Unstetigkeit auf. Die CH_3F-Moleküle scheinen über den gesamten Temperaturbereich dem elektrischen Feld in gleichem Maß folgen zu können, das heißt, ein plötzliches Einfrieren der CH_3F-Moleküle im Käfig findet im betrachteten Meßbereich nicht statt. Auch ein Vergleich der dielektrischen Verluste bei der leeren Verbindung und beim Clathrat zeigt keine Besonderheiten beim Clathrat. Dies ist in Übereinstimmung mit der Berechnung der Käfig- und Molekülgröße in Abschnitt D.6.2.1. . Hiernach sollte CH_3F noch völlig beweglich sein. Um das Dipolmoment und die Polarisierbarkeit des CH_3F im Käfig zu bestimmen, wurde die Molpolarisation berechnet und gegen 1/T aufgetragen (siehe Abbildung 33). Wie man sieht, ergibt sich keine Gerade, sondern die Molpolarisation nimmt mit fallender Temperatur langsamer zu. Obwohl die CH_3F-Moleküle, wie erwähnt, im Käfig rotieren können, sind sie durch diesen so beeinflußt, daß sich die einfache Debyegleichung nicht mehr anwenden läßt. Hinzu kommt, daß CH_3F in $CdPt(CN)_6.1{,}9CH_3F$ eine Dichte von $0{,}317.10^3 kg/m^3$ aufweist, während diese im gasförmigen Zustand bei 20^oC nur $0{,}57 kg/m^3$ beträgt, sich also auch die einzelnen Dipole untereinander beeinflussen können.

Nähert man trotzdem an jeweils sechs Meßpunkte Geraden an und errechnet aus der Steigung das Dipolmoment, so ergibt sich für den oberen Temperaturbereich ein Dipolmoment von $3{,}54.10^{-30}Cm$, im unteren nur noch von $2{,}48.10^{-30}Cm$. Es wird also nur ein Teil des Dipolmoments von $6{,}9.10^{-30}Cm$ der Literatur (41) gefunden. Die Form der Kurve (abnehmendes Dipolmoment mit abnehmender Temperatur) zeigt möglicherweise, daß die CH_3F-Moleküle im Käfig stärker behindert sind und sich wegen der großen Dichte mit abnehmender Temperatur zunehmend antiparallel ausrichten. Even-

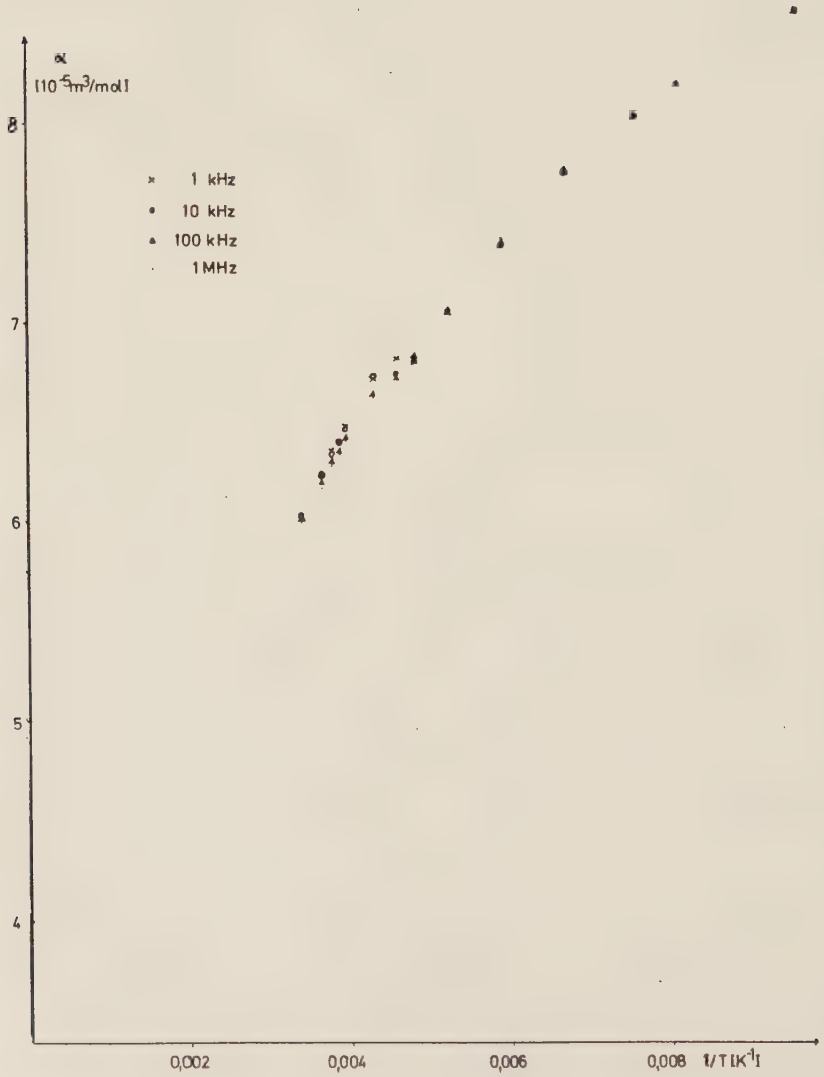


Abbildung 33

Molpolarisation von CH_3F in $CdPt(CN)_6 \cdot 1.9\ CH_3F$

tuell läßt sich daraus schließen, daß in dem System bei ganz tiefen Temperaturen eine antiferroelektrische Phase möglich ist. Da die Meßanordnung jedoch nicht ideal war, lassen sich aus diesen zwei Messungen keine genauen Aussagen über das Verhalten des CH_3F-Moleküls im Käfig machen.

E. HEXACYANOPLATINATE ALS MOLEKÜLSIEB

E.1. Einleitung

Wie bereits im vorigen Abschnitt erwähnt, gibt es bei den Hexacyanoplatinaten auch Atome und Moleküle, die zwar zunächst in das Gitter eingelagert werden, die aber so klein sind, daß sie im Lauf der Zeit wieder aus dem Gitter entweichen. Umgekehrt lassen sie sich auch unter Druck in das vorher leere Gitter hineinpressen. In diesem Fall wirkt das Hexacyanoplatinat als Molekülsieb. Molekülsiebe sind allgemein Verbindungen, die im Gitter große leere Hohlräume aufweisen, in die durch die kleineren Fenster Gastmoleküle bestimmter Größe hineingelangen können. Am bekanntesten sind hier die Zeolithe, die industriell große Anwendung finden. W. Rothenstein fand ein ähnliches Verhalten bei $Co(CN)_2$(3). Im wasserfreien $Co(CN)_2$ liegen große Hohlräume vor. Deshalb ist es zur Bildung von Einlagerungsverbindungen mit den verschiedensten polaren Verbindungen wie z.B. Alkoholen, Nitrilen, Aldehyden, Carbonsäuren, Aminen und Arylhalogeniden befähigt. Auch HCN läßt sich hier einlagern. Moleküle, deren kleinster v.d. Waals-Radius 3,6 Å wesentlich überschreitet, können nicht mehr eingelagert werden. Die Erklärung sieht er in der Kristallstruktur von $Co(CN)_2$, bei der ein dreidimensionales weitmaschiges Gerüst von $Co(CN)_3^-$ vorliegt, ähnlich den Berliner-Blau-Verbindungen. Fehlende CN-Gruppen in der gestörten Struktur ermöglichen die Einlagerung der großen Moleküle. Bei den ungestörten Strukturen der Hexacyanoplatinate sind allerdings die Fenster so klein, daß nur die kleinsten Atome und Moleküle wieder entweichen können.

E.2. Experimentelles Vorgehen

E.2.1. Begasen der Molekülsiebe

Da die Moleküle im Gitter, wie in Abschnitt D.3. berechnet, sehr eng gepackt sind und im Gitter keine großen Wechselwirkungen zu erwarten sind, sind die bei Normaldruck eingeschlossenen Gasmengen auch hier zu niedrig, um nachgewiesen werden zu können. Vielmehr entweichen die unter erhöhtem Druck aufgepreßten Moleküle und Atome bei Normaldruck wieder. Man muß also auch hier wie bei

den Clathraten unter erhöhtem Druck arbeiten.
Die für den Versuch ausgewählten Kristalle der leeren Verbindung wurden in einem Reagenzglas in einen Autoklaven gegeben und zunächst am Hochvakuum einige Tage von eventuell anwesenden Gasmolekülen befreit. Dann wurde der gewünschte Gasdruck aufgepreßt und die Kristalle eine bis mehrere Wochen unter Gasdruck stehen gelassen und das Gas erst zu Versuchsbeginn schnell abgelassen. Daneben ergibt sich natürlich hier wie bei den Clathraten die Möglichkeit, die Kristalle unter dem gewünschten Gasdruck zu züchten. Bei der Isolierung der Kristalle entweicht dann das Gas.

E.2.2. Entgasen der Molekülsiebe

Für das Entgasen der Molekülsiebe ergeben sich ebenfalls 2 Möglichkeiten, entweder im Vakuum oder unter Normaldruck.

E.2.2.1. Entgasen im Hochvakuum massenspektrometrisch

Durch das Entgasen der Molekülsiebe im Hochvakuum wird der Außendruck an dem entsprechenden Gas herabgesetzt. Da die verwendeten Gase mit Ausnahme von Sauerstoff in der normalen Atmosphäre jedoch nur zu geringen Bruchteilen vorliegen, sollte diese Druckerniedrigung keinen großen Einfluß auf die Entgasungsgeschwindigkeit haben. Massenspektrometrisch ergibt sich also eine gute Möglichkeit, das austretende Gas nachzuweisen und die Abnahme der austretenden Menge zu verfolgen. Eine quantitative Erfassung der austretenden Gasmenge ist nicht möglich. Der Nachteil des Verfahrens besteht darin, daß man die Messungen erst beginnen kann, wenn sich im Massenspektrometer ein ausreichend gutes Hochvakuum eingestellt hat. Hierdurch gehen die ersten Minuten der Ausgasung verloren. Besonders ungünstig werden die Verhältnisse, wenn man die Molekülsiebe unter dem Gasdruck erst herstellt, da aus den wäßrigen Lösungen bzw. dem Gel das Gas nicht beliebig schnell abgelassen werden kann. Deshalb ändern sich hier während der ersten Minuten mit stetig abnehmendem Gasdruck die äußeren Bedingungen in nicht zu vernachlässigender Weise. Zusätzlich müssen die Kristalle nach der Isolierung aus dem Gel bzw. die gefällten Pulver erst getrocknet werden, so daß weitere Zeit verloren geht.

Trotzdem wurden auch hiervon einige Versuche angesetzt, die in erster Linie dem Nachweis des Gases dienen sollten.

E.2.2.1.1. Entgasen frisch hergestellter Molekülsiebe

E.2.2.1.1.1. $CoPd(CN)_6.Ne$

Hier wurde eine Pulverfällung mit 184 bar Ne angesetzt. Bei dem nach ca. 3/4 Stunden angefertigten Massenspektrogramm konnten jedoch nur sehr geringe Mengen Ne nachgewiesen werden, die auch schnell verschwanden.

E.2.2.1.1.2. $CoPd(CN)_6.He$

Bei einer Pulverfällung von $CoPd(CN)_6$ unter 206 bar He und Trocknung des Pulvers 1/2 Stunde im Exsikkator über $Mg(ClO_4)_2$ konnte im anschließenden Massenspektrogramm kein He nachgewiesen werden.

E.2.2.1.1.3. $CdPt(CN)_6.Ne$

Für diesen Versuch wurden $CdPt(CN)_6$-Kristalle verwendet, die unter einem Druck von 198 bar Ne gewachsen waren. Damit die Kristalle nicht während des Gasablassens zuviel Gas verlieren, wurde der Gasdruck innerhalb einer guten halben Stunde abgelassen. Es hatten sich bis 2 mm große Kristalle gebildet, die teilweise gesprungen waren. Einige davon wurden nach 67 Minuten am Massenspektrometer vermessen, wobei eindeutig Ne nachgewiesen wurde. Die Entgasung ließ sich weitere 40 Minuten am Massenspektrometer verfolgen, so daß man zweifelsfrei sagen kann, daß das Ne aus den Kristallen entwich und nicht etwa nur an der Oberfläche adsorbiert war.

E.2.2.1.1.4. $CdPt(CN)_6.H_2$

Dieser Versuch wurde bereits in Abschnitt D.6.3.1. beschrieben. Hier wurde die Entgasung 90 Minuten nach Ablassen des Gases für 20 Minuten verfolgt. Auch hier steht also die Wirkung von $CdPt(CN)_6$ als Molekülsieb eindeutig fest.

E.2.2.1.2. Entgasen nachträglich beladener Molekülsiebe

Hierbei verkürzt sich der Zeitraum vom Beginn der Entgasung bis zum Beginn der Messung erheblich.

E.2.2.1.2.1. $CdPt(CN)_6$.Ne

Mit dem Wirtsgitter $CdPt(CN)_6$ wurden zwei Versuche angesetzt. In einem Versuch wurden 4 Kristalle von je 1,2 mm Kantenlänge 3 Tage am Hochvakuum und 2 Tage unter 184 bar Ne belassen, im anderen Versuch wurde bei drei etwas größeren Kristallen (1,3 mm Kantenlänge) der Begasungszeitraum verlängert. Nach einer Woche Hochvakuum wurden sie eine Woche lang 168 bar Ne ausgesetzt. Bei einem Molvolumen von 197 cm^3 der Verbindung ergibt sich für die Löcher ein Molvolumen von 98,5 cm^3. Die Kristalle enthalten also zusammen jeweils etwa 0,07 mmol Löcher, was bei einer völligen Füllung etwa 1,6 cm^3 Gas entspricht. Die Abbildungen 34 und 35 zeigen die hierbei erhaltenen Entgasungskurven. Die gestrichelten Kurven zeigen den Versuch, die Kurven rechnerisch anzunähern. Wie man sieht, ist das nur möglich, wenn man die Kurven in Teilkurven zerlegt. Das hat sich auch bei allen weiteren Versuchen gezeigt.

E.2.2.1.2.2. $CdPt(CN)_6$. Preßluft

Einige $CdPt(CN)_6$-Kristalle wurden schließlich nach zwei Tagen Hochvakuum 5 Tage mit 215 bar Preßluft beladen. Mit diesem Versuch sollte geprüft werden, ob $CdPt(CN)_6$ aus der Preßluft selektiv Gase in nachweisbaren Mengen aufnimmt, um sie dann bei Normaldruck wieder abzugeben. Möglich wäre hier beispielsweise Ne, das in der Luft zu ca. $1{,}6 \cdot 10^{-3}$ Vol% vorhanden ist, oder Sauerstoff. Der Versuch zeigte, daß Ne nicht in für das Massenspektrometer meßbaren Mengen entwich. Es änderte sich jedoch das N_2/O_2-Verhältnis der immer vorhandenen Luftpeaks bis zu einem Verhältnis von $N_2/O_2 = 1{,}72$. Es scheint also Sauerstoff aus den Kristallen zu entweichen. Dieser Effekt hielt allerdings nur sehr kurz an, dann stieg das Verhältnis wieder.

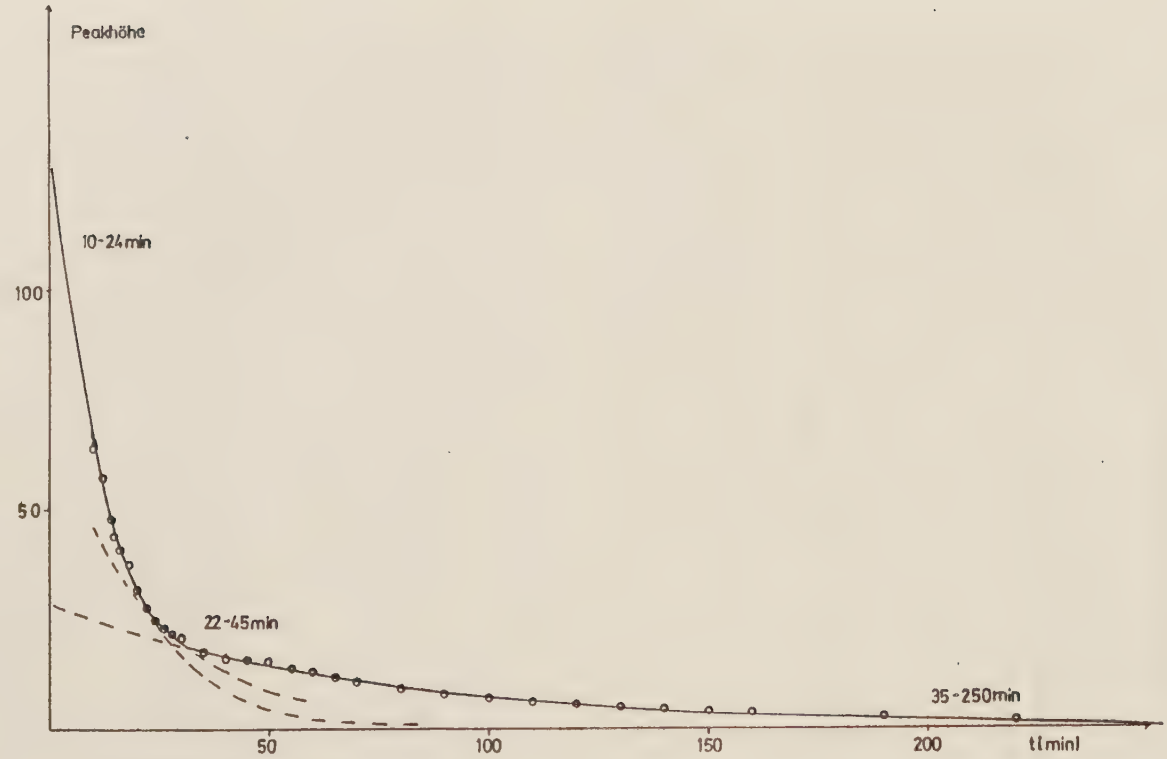


Abbildung 34

Entgasungskurve von $CdPt(CN)_6$.Ne/184 bar und rechnerische Annäherungen

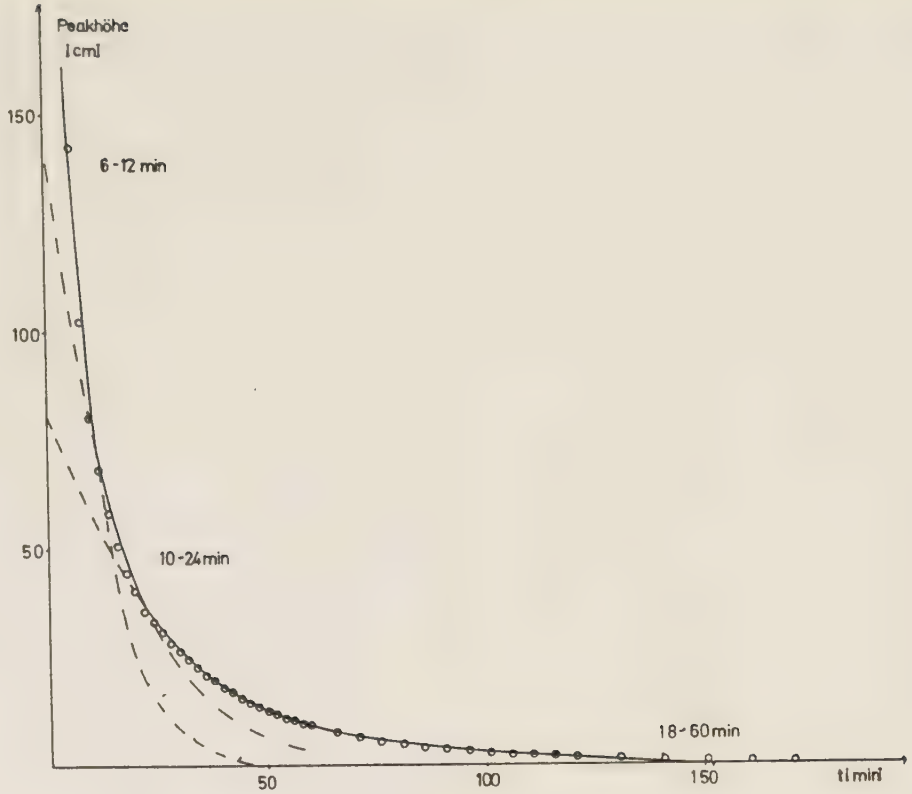


Abbildung 35

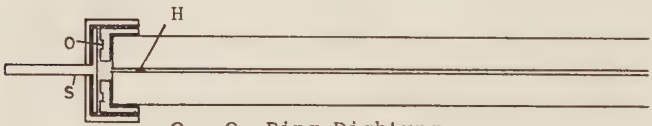
Entgasungskurve von $CdPt(CN)_6$.Ne/168 bar und rechnerische Näherungen

E.2.2.2. Entgasen bei Normaldruck

Eine bedeutende Verbesserung des Versuchs ergibt sich, wenn man die Ausgasung statt im Hochvakuum bei Normaldruck stattfinden läßt, da man hier bereits einige Sekunden nach dem Druckablassen mit der Messung beginnen kann. Hierzu wurde die in Abbildung 36 dargestellte Apparatur verwendet.

Abbildung 36

Kapillarrohr für Entgasungsversuche bei Normaldruck



O = O - Ring-Dichtung
S = Stempel
H = Hg - Tropfen

Sie besteht aus einem etwa 1 m langen Glaskapillarrohr, dessen Durchmesser unter der Stereolupe genau vermessen wurde. Dieses wurde mit UHU plus in den Gewindeteil der Apparatur eingekittet. Das Loch im Innengewinde des Messingteils ist so groß, daß man mit einer Pinzette die zu messenden Kristalle hineinlegen kann. Der Außenteil des Messinggewindes besitzt in der Mitte noch einen Stempel, damit man beim Zuschrauben vorher die Luft herausdrücken kann. Das nach Verschließen des Rohres entweichende Gas schiebt den Tropfen im Rohr vorwärts. Zum Ausgleich der Reibung des Tropfens im Rohr wurde dieses leicht schräg gestellt. Aus der Wegstrecke des Quecksilbertropfens und dem bekannten Durchmesser des Rohres läßt sich hier die ausgetretene Gasmenge genau berechnen. Im Gegensatz zum Ausgasen im Massenspektrometer mißt man hier also direkt die austretende Menge Gas, während man dort nur die relative Abnahme einer austretenden Gasmenge mißt, deren absoluter Betrag unbekannt ist.

Es wurde folgendermaßen vorgegangen. Der für den Versuch ausgewählte Kristall wurde unter der Stereolupe genau vermessen, dann auf die in Abschnitt E.2.1. beschriebene Art mit dem Gas beladen. Das Glasrohr wurde nun so bemessen, daß die für eine vollkommene Füllung des Kristalls erwartete Gasmenge gerade noch gemessen werden konnte, andererseits aber sollte der Innenraum des Rohres einen möglichst kleinen Querschnitt haben, damit auch bei kleinem Gasgehalt die Messung ausreichend genau ist. Die Lauflängen des Quecksilbertropfens betrugen außer bei den Versuchen mit Sauerstoff und Helium 10 bis 80 cm. Nach der gewünschten Zeit wurde das Gas innerhalb weniger Sekunden aus dem Autoklaven gelassen, dieser geöffnet, der Kristall schnell mit einer Pinzette in das dafür vorgesehene Loch in der Apparatur gelegt und schnell zugeschraubt. Dann wurde in bestimmten Abständen die Wegstrecke des Quecksilbertropfens abgelesen. Der ganze Vorgang wurde mit der Stoppuhr verfolgt. Die erhaltenen Meßwerte wurden in einer Kurve eingetragen und auf $t = 0$ extrapoliert, um die ursprünglich im Kristall vorhandene Gasmenge abzuschätzen, da durch das Umsetzen des Kristalls aus dem Autoklaven in das Rohr und Verschließen desselben wertvolle Sekunden verloren gehen. Da die Extrapolation in einem sehr steilen Teil der Kurve erfolgt, ist sie jedoch mit einem großen Fehler behaftet. Die erhaltenen Kurven sind verschieden in Form und Länge, da für die Ausgasung neben den Wirtssystemen und den Gastatomen und -molekülen die Größe der Kristalle und der Füllungsgrad von Bedeutung sind. Ein besserer Vergleich zwischen den einzelnen Kurven ergibt sich, wenn man statt der absolut ausgetretenen Gasmenge die pro Zeiteinheit austretende Gasmenge aufträgt, die Kurve also differenziert. Nun lassen sich aus dem Verlauf der Kurven die Halbwertszeiten in verschiedenen Bereichen bestimmen. Hierzu wurden rechnerische Annäherungen an die experimentellen Kurven durchgeführt, wobei diese in mehrere Exponentialkurven zerlegt wurden. Aus der rechnerischen Annäherung des ersten Kurventeils wurde zum Vergleich nochmals der ursprüngliche Gasgehalt ermittelt. Die für die einzelnen Versuche wichtigen experimentellen Daten sind in Tabelle 56 zusammengestellt, die daraus erhaltenen Entgasungskurven sowie ihre Ableitung mit rechnerischer Annäherung in den Abbildungen 37 bis 48.

Tabelle 56

Experimentelle Bedingungen bei den Entgasungsversuchen unter Normaldruck

Wirts-system	Gas	Tage unter Hoch-vakuum	Tage unter Gas-druck	Gas-druck [bar]	Krist. Vol. [mm^3]	Ober-fläche /Vol. [mm^{-1}]	mögl.Gas-menge bei tot.Füllg. [mm^3]	1.Meßpkt. nach Sekunden
$CuPt(CN)_6$	Ne	7	7	224	8,33		2117	57
$CdPt(CN)_6$	Ne	14	46	230	11	2,70	2515	48
	Ne	7	50	115	11	2,70	2515	50
	He	5	13	176	4,23	3,71	962	50
	H_2	5	11	265	4	3,79	912	42
	O_2	5	10	250	4,21	3,72	957	40
$HgPt(CN)_6$	Ne	7	165	250	1,16	5,77	260	51
	Ar	5	10	250	1,16	5,77	260	45

E.2.2.2.1. Edelgase als Gastatome

Mit Ne als Gastatom wurden mehrere Versuche mit teilweise unterschiedlichen Wirtssystemen angesetzt, da es eine für die Messungen günstige Ausgasungsgeschwindigkeit zeigt.

Da sich bei der Ar-Einlagerung in die verschiedenen Hexacyanopalladate und -platinate gezeigt hatte, daß sich Ar in alle Verbindungen mit Ausnahme der Quecksilberverbindungen einlagern ließ, stellte sich die Frage, ob der Grund möglicherweise darin liegt, daß bei der größeren Gitterkonstante der Quecksilberverbindungen der Übergang zum Molekülsieb bereits beim Ar gegeben ist. Bei der Messung wurden jedoch nur 1,75 mm^3 Gas gefunden, die innerhalb der ersten 5 Minuten austraten, obwohl der Kristall bei völliger Füllung 260 mm^3 enthalten müßte. Auch nach einigen Stunden steigerte sich die Menge nicht.

Für einen Versuch mit He als Gastatom wurde das System $CdPt(CN)_6$ ausgewählt, da man hier die größten Kristalle zur Verfügung hat und man beim He mit einer schnellen Ausgasung rechnen muß. Die Messung zeigte jedoch, daß sich offensichtlich nur noch der letzte Teil der Kurve erfassen ließ und das meiste He bei Versuchsbeginn 50 s nach Ablassen des Gases bereits entwichen war. Durch Anlegen an die mit Ne erhaltenen Kurven wurde versucht, den Kurvenverlauf einigermaßen zu extrapolieren, um den ursprünglichen He-Gehalt zu erfassen. Die erhaltene Kurve ist in Abb. 45 dargestellt. Der gestrichelte Teil zeigt den extrapolierten Teil.

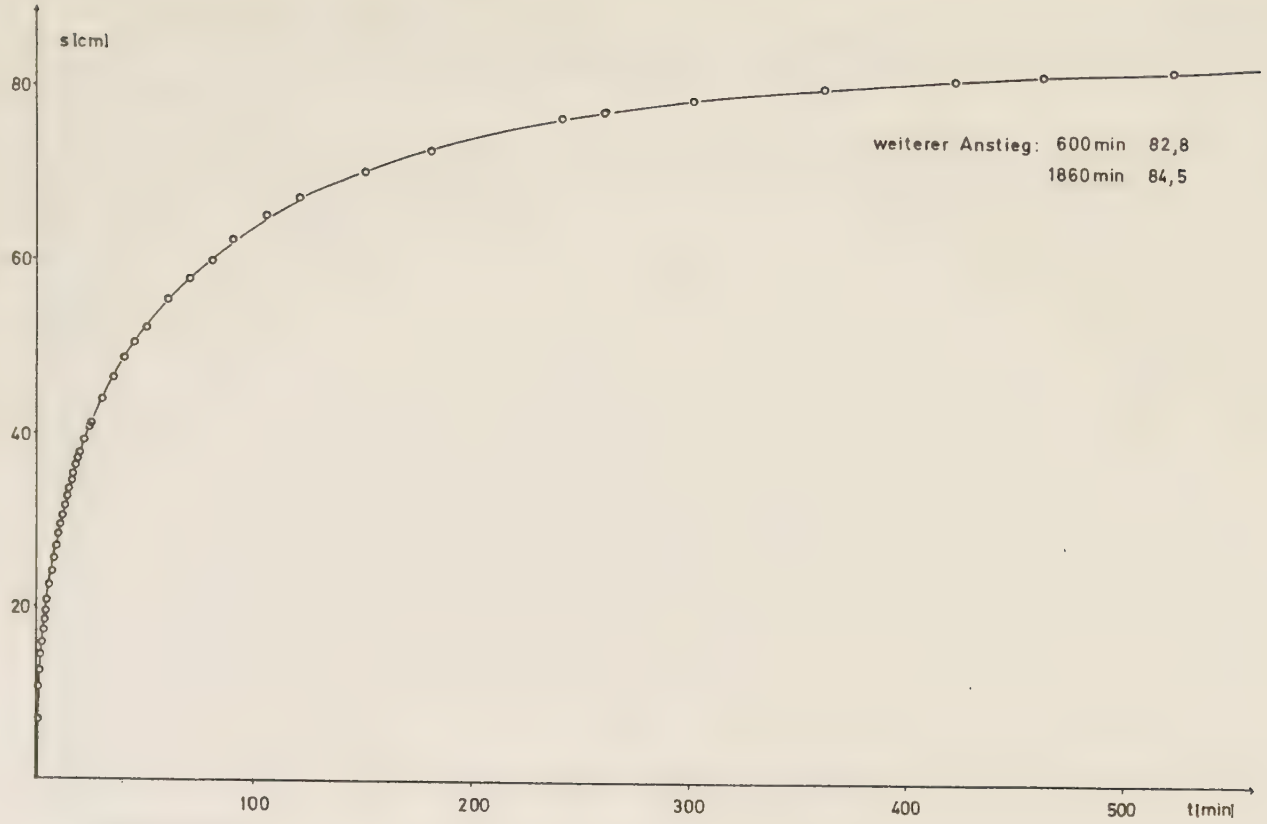


Abbildung 37

Entgasungskurve von $CuPt(CN)_6 \cdot Ne/224$ bar

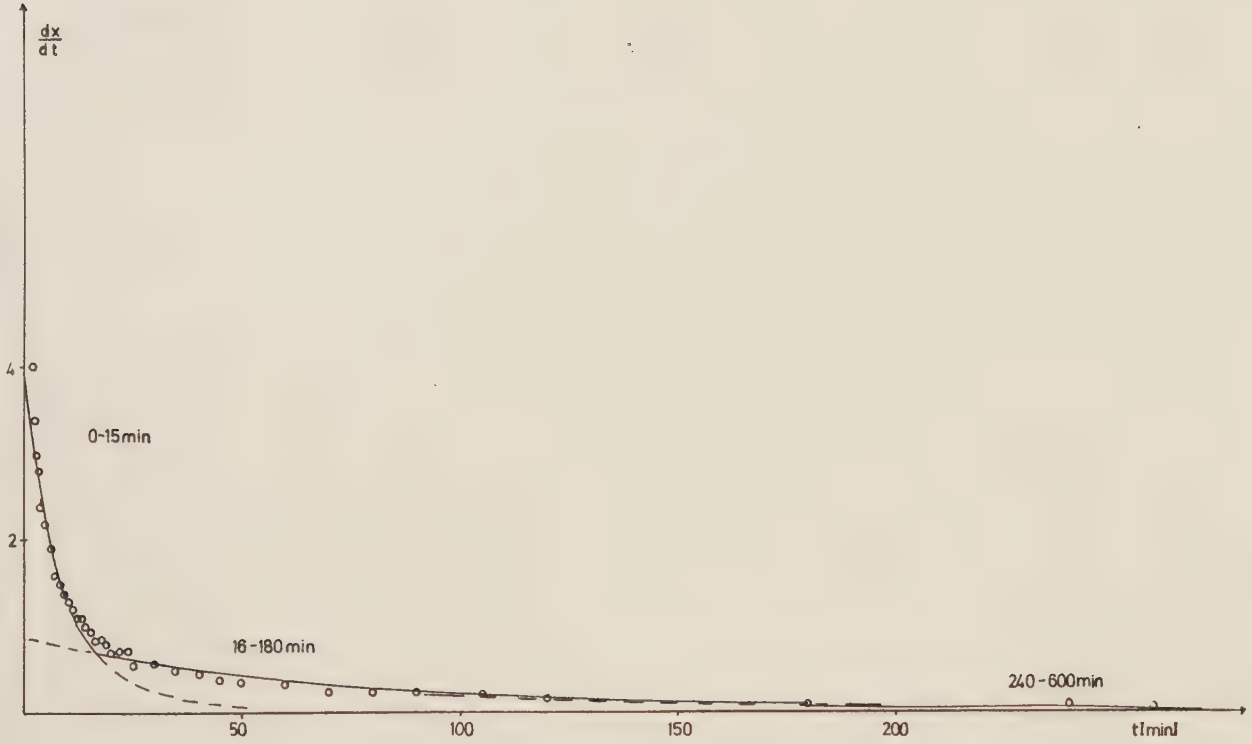


Abbildung 38

Abnahme der Entgasungsgeschwindigkeit bei $CuPt(CN)_6$.Ne/224 bar und rechnerische Näherungen

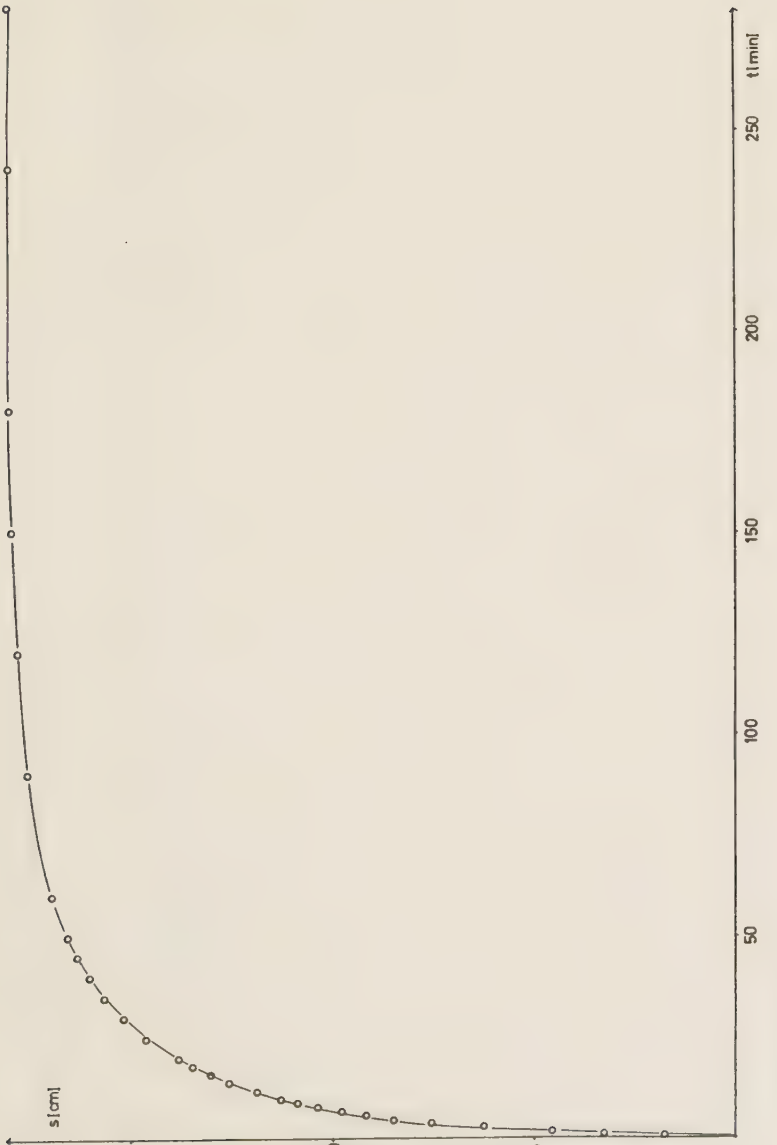


Abbildung 39

Entgasungskurve von $CdPt(CN)_6 \cdot Ne/230$ bar

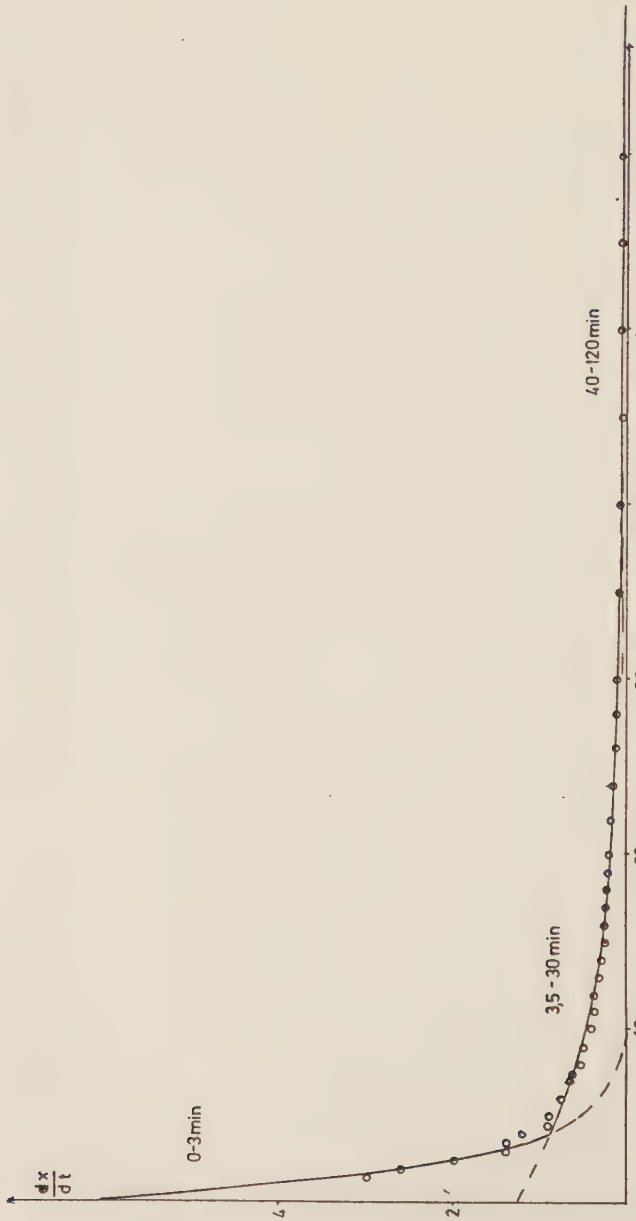


Abbildung 40

Abnahme der Entgasungsgeschwindigkeit bei $CdPt(CN)_6 \cdot Ne/230$ bar und rechnerische Annäherungen

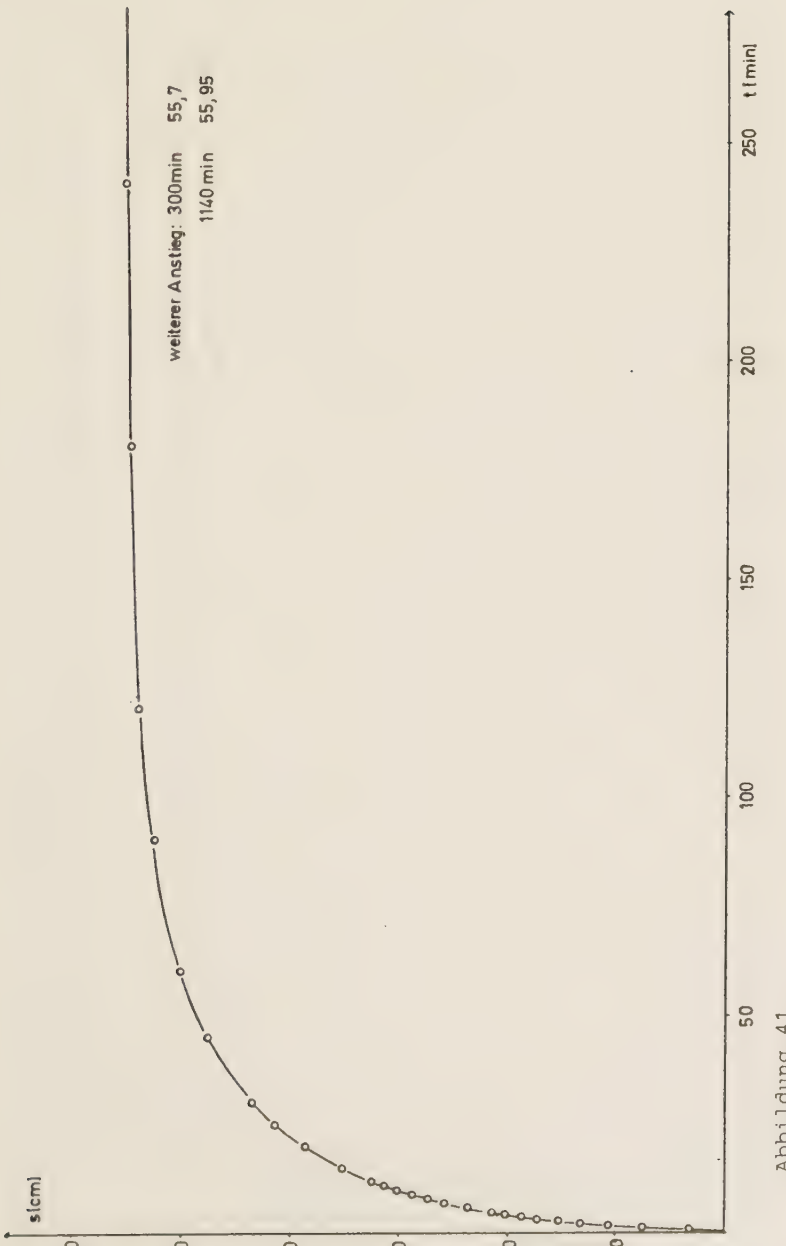


Abbildung 41

Entgasungskurve von $CdPt(CN)_6 \cdot Ne/115$ bar

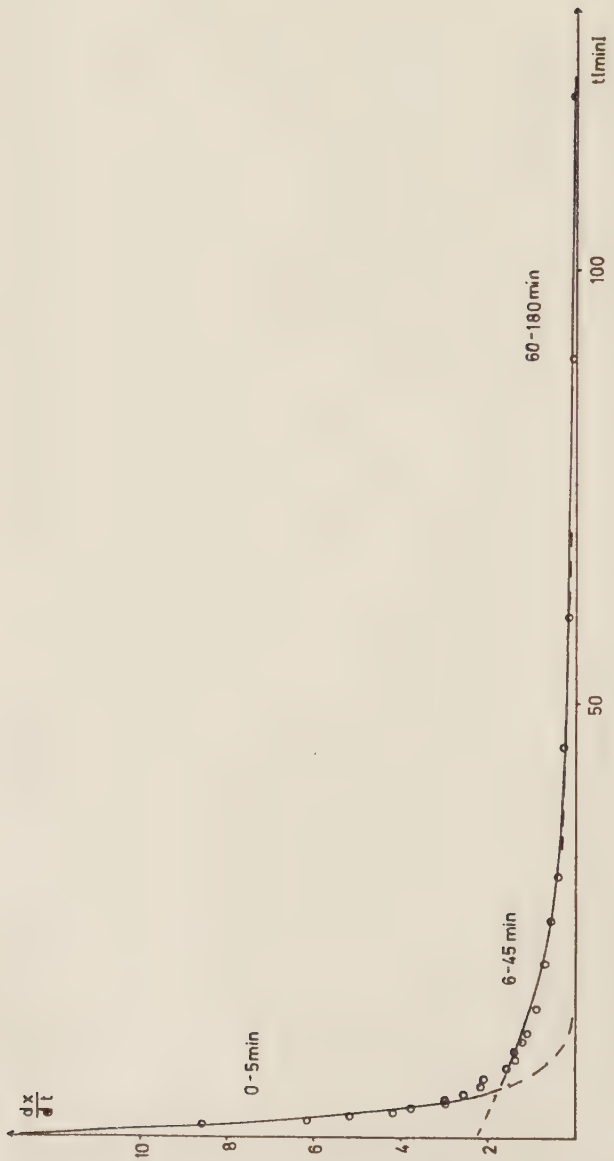


Abbildung 42

Abnahme der Entgasungsgeschwindigkeit bei $CdPt(CN)_6 \cdot Ne/115$ bar und rechnerische Annäherungen

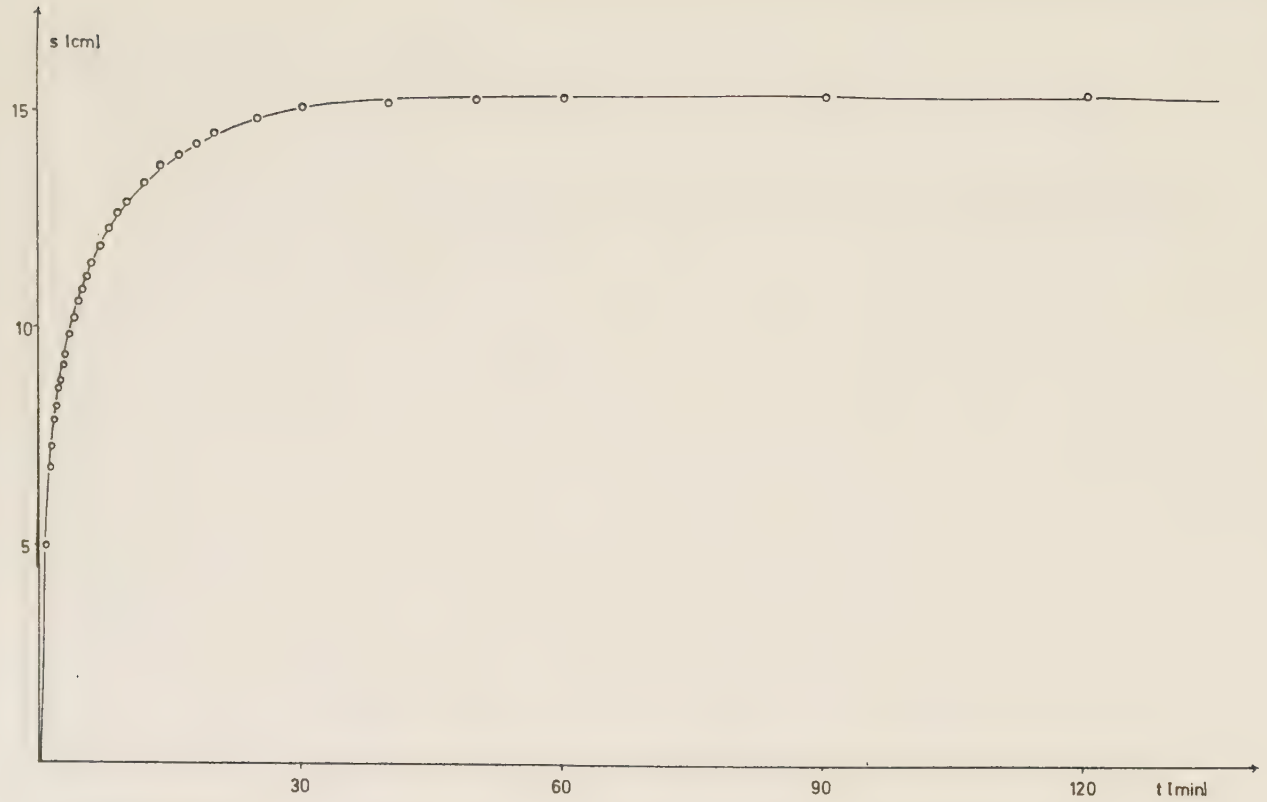


Abbildung 43

Entgasungskurve von $HgPt(CN)_6$.Ne/250 bar

Abbildung 44

Abnahme der Entgasungsgeschwindigkeit bei $HgPt(CN)_6$.Ne/250 bar und rechnerische Annäherungen

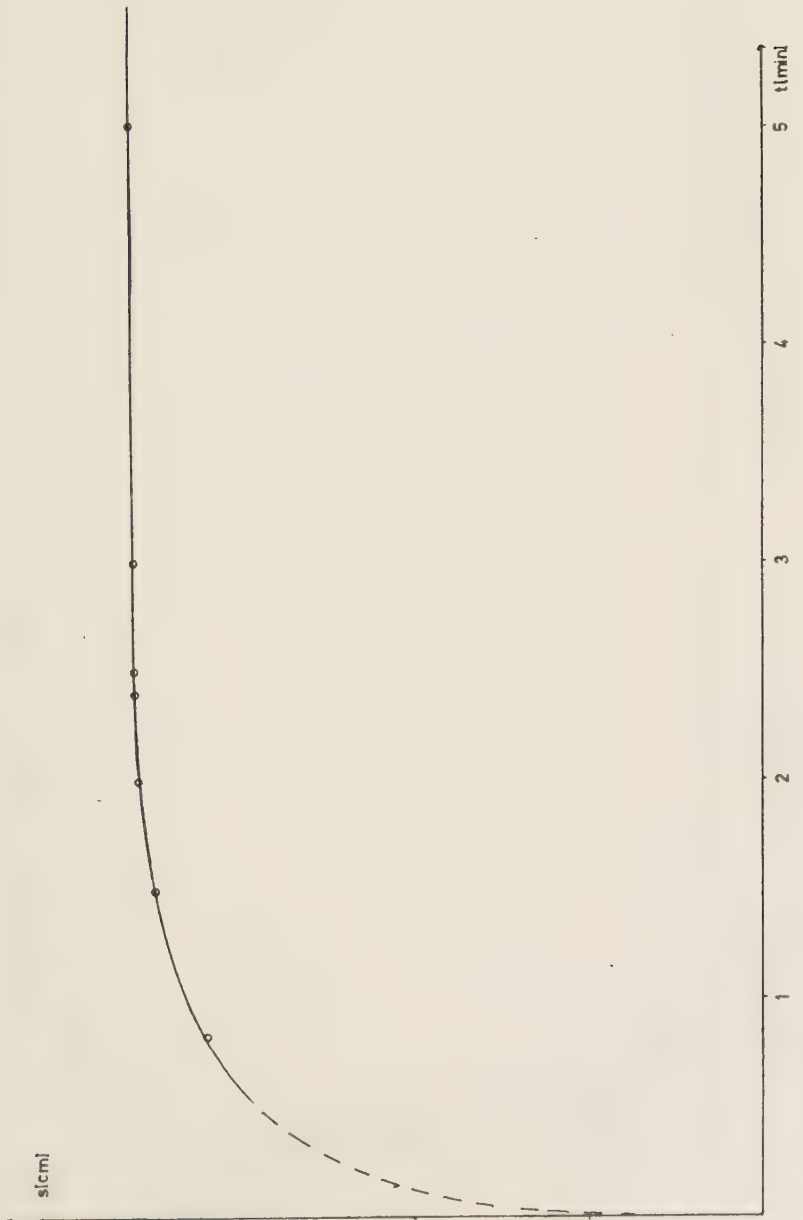


Abbildung 45

Entgasungskurve von $CdPt(CN)_6 \cdot He/176$ bar
die gestrichelte Linie gibt den extrapolierten Teil an

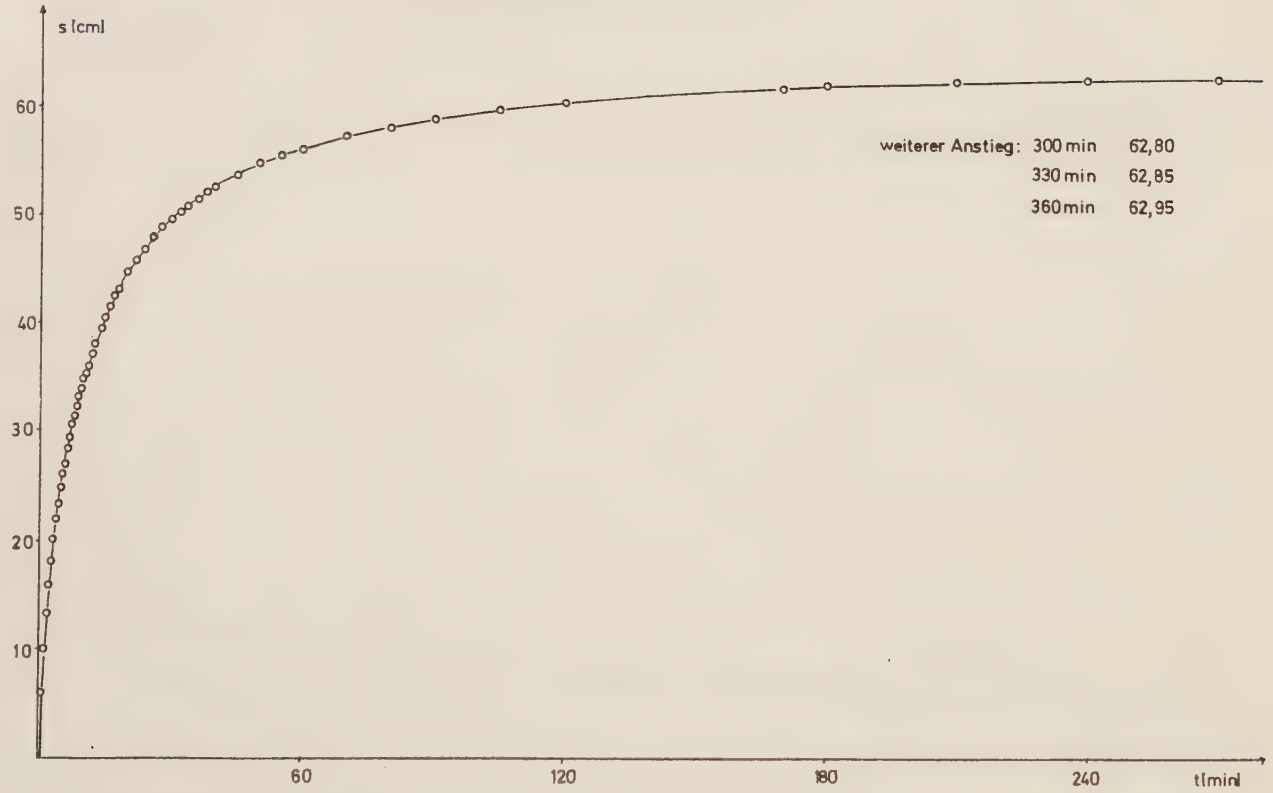


Abbildung 46

Entgasungskurve von $CdPt(CN)_6 \cdot H_2$/265 bar

Abbildung 47

Abnahme der Entgasungsgeschwindigkeit bei $CdPt(CN)_6 \cdot H_2$/265 bar und rechnerische Annäherungen

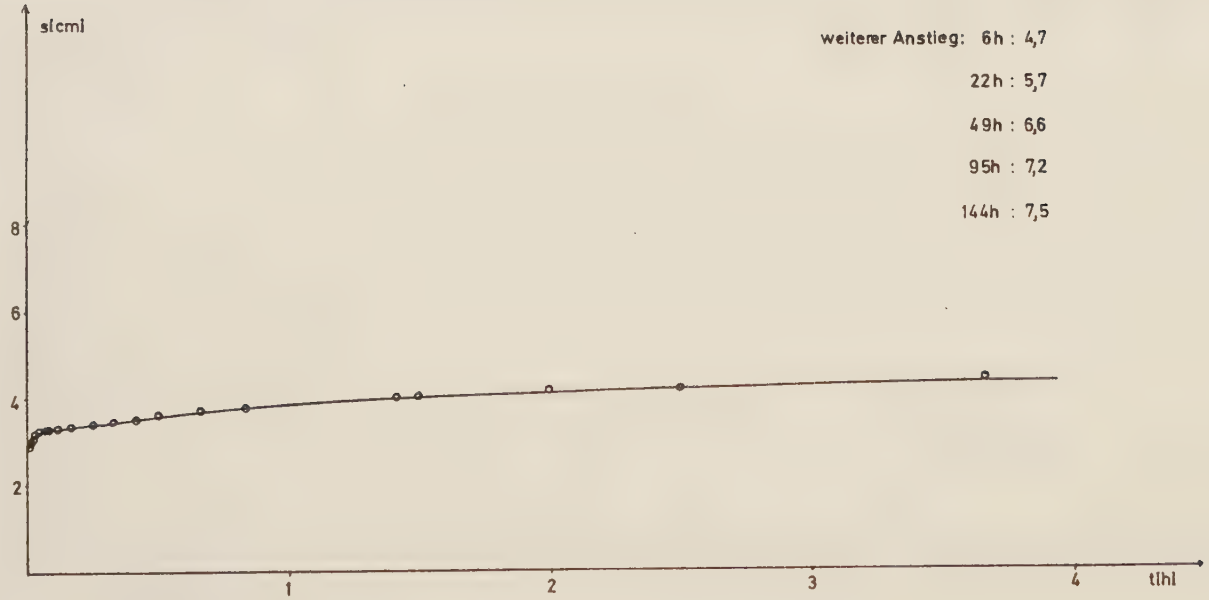


Abbildung 48

Entgasungskurve von $CdPt(CN)_6 \cdot O_2$/250 bar

E.2.2.2.2. Zweiatomige Gastmoleküle

Da sich bei der Darstellung gezeigt hatte, daß $CdPt(CN)_6$ für H_2 als Molekülsieb wirkt, wurde auch hiervon ein Versuch angesetzt, um zu sehen, wie sich ein längliches Molekül bei der Ausgasung verhält. Beim anschließenden Stehenlassen der Apparatur zeigte sich, daß diese für Wasserstoff nicht total dicht war. Offensichtlich diffundierte der Wasserstoff hinaus, denn nach 63,5 Stunden war der Quecksilbertropfen 5,25 cm zurückgewandert. Man kann also annehmen, daß der Tropfen während der 6 Stunden Meßzeit eigentlich noch 0,5 cm weitergewandert wäre, was bei der Berechnung des Gasgehaltes berücksichtigt wurde.

Wegen der nicht gut erklärbaren Befunde bei den Sauerstoffclathraten wurde auch hier ein Versuch mit $CdPt(CN)_6$ als Wirtssystem angesetzt. Man kann dabei allerdings mit einer äußerst langsamen Ausgasung rechnen. Das Verfolgen der Ausgasung über mehrere Tage sollte zeigen, ob hier überhaupt eine Ausgasung auftritt. An eine vollständige Füllung des Kristalls bei einer Begasung kann man hier wegen der extrem langsamen Ausgasung nicht denken, da dieser Vorgang Monate beanspruchen würde.

E.3. Diskussion

E.3.1. Diskussion der Fenstergröße

Für die Verwendung der Hexacyanoplatinate als Molekülsiebe ist die Größe der Fenster in den Unterkäfigen von ausschlaggebender Bedeutung. Diese werden durch die Cyanidstangen begrenzt, deren Durchmesser man mit etwa 3 Å annehmen kann, wie in Kapitel C.2.5.5. ausgeführt. Abbildung 49 gibt einen Eindruck von den voluminösen Elektronenwolken der Cyanidstangen. Deshalb errechnet sich die Fenstergröße zu a/2 - 3 Å. Die für die einzelnen Hexacyanoplatinate errechneten Größen sind in der Tabelle 57 zusammengestellt. Legt man für die Edelgase die aus den Kristallstrukturen bestimmten Radien aus der Literatur (20) (siehe Tabelle 56 in Abschnitt E.3.2.) zugrunde, so sollte lediglich Wasserstoff, wenn er mit seiner Längsachse senkrecht auf die Fenster trifft, entweichen dürfen. Berechnet man nämlich die Größe des H_2-Moleküls aus dem

Abbildung 49

Käfig des $CdPt(CN)_6$ mit Fenstern

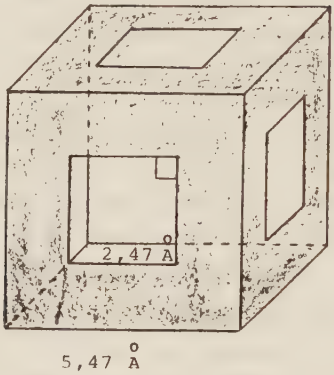


Tabelle 57

Fenstergröße a/2 - 3 Å der Verbindungen $MM'(CN)_6$

Verbindung	Metall M =										
	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	Hg	Mg	Ca
$MPd(CN)_6$	-	2,36	2,29	2,25	2,20	2,13 2,30	2,28	2,46	2,49	-	-
$MPt(CN)_6$	2,24 2,54	2,38	2,31	2,27	2,23	2,15 2,32	2,29	2,47	2,50	2,31	2,58

Kernabstand von 0,73 Å und dem v.d. Waals-Radius des Wasserstoffs von etwa 1,2 Å, kommt man hier zu einer Länge von 3,13 Å und einer Dicke von 2,4 Å. Es hat sich aber gezeigt, daß auch Ne, für das man einen v.d. Waals-Radius von 3,2 Å findet, gut durch die Fenster entweichen kann und auch Sauerstoff, für den sich nach obiger Methode eine kurze Achse von 2,8 Å errechnet, entweicht, allerdings sehr langsam. Um das zu erklären, muß man sich vor Augen führen, daß man es weder bei den Cyanidstangen noch bei den Gasmolekülen mit starren Gebilden zu tun hat. Die Elektronenschalen beider Partner können sich durchaus einmal leicht durchdringen, allerdings wird das nicht zu stark der Fall sein. Man muß auch bedenken, daß die Atome Temperaturschwingungen ausführen und

die Fensterdurchmesser hierbei auch einmal vergrößert sein können, so daß ein größeres Molekül hindurchschlüpfen kann. Dies erklärt den Befund bei Sauerstoff, der die Fenstergröße nach obigen Überlegungen um etwa 0,3 Å übersteigt. Daß aber Ne so schnell entweicht, kann seinen Grund nur darin haben, daß der in der Literatur gefundene Durchmesser von 3,2 Å zu groß ist.

E.3.2. Zum Problem der Edelgasdurchmesser

Hier ergibt sich die Frage nach der Verläßlichkeit der Bestimmung der Edelgasradien. Man hat mehrere Möglichkeiten der Radienbestimmung. Die oben verwendeten und in Tabelle 58 aufgeführten Radien sind die v.d. Waals-Radien, die man aus den Kristallstrukturen der festen Edelgase erhält. Andererseits lassen sich die Edelgase als Zwischenglied mit der Ladung Null in die Reihe der Kationen und Anionen einpassen. Nimmt man also beispielsweise die Reihe O^{2-}, F^-, Na^+, Mg^{2+}, Al^{3+} und legt eine Kurve durch die Durchmesser dieser Ionen, so kann man auf der Mitte zwischen F^- und Na^+ den Durchmesser für Ne zu 2,42 Å ablesen. Analoge Kurven lassen sich gut für Ar, Kr und Xe aufstellen.(Abb. 50). Die aus den Kurven abgelesenen Edelgasdurchmesser sind in der Tabelle 58 aufgeführt. Der Wert für He ist hier allerdings etwas unsicher, da man nur zwei Vergleichspunkte zur Verfügung hat. Für H^- berechnet zwar Pauling für das freie Ion einen Radius von 2,08 Å (26), H^- ist jedoch extrem kompressibel, so daß man in den salzartigen Hydriden der Alkalimetalle Werte zwischen 1,36 Å (LiH) und 1,54 Å (RbH) findet. Da He im Periodensystem zwischen Li^+ und H^- steht, scheint es plausibel, für H^- den Radius in LiH zu verwenden. Hieraus ergibt sich für He ein Durchmesser von 2,18 Å, was mit dem experimentellen Befund in guter Übereinstimmung ist. Das Problem der Radienbestimmung bei He zeigt sich auch in den für He gefundenen Radien in der Literatur. Normalerweise wird es als größer als Ne angenommen. Die durchgeführten Versuche lassen das jedoch bezweifeln. Der Grund dürfte in der großen Nullpunktsenergie des Gases liegen, das erst bei Druckanwendung in den festen Zustand zu überführen ist. Bei Normaldruck ist die Nullpunktsenergie so groß, daß sie die schwachen interatomaren Kräfte,

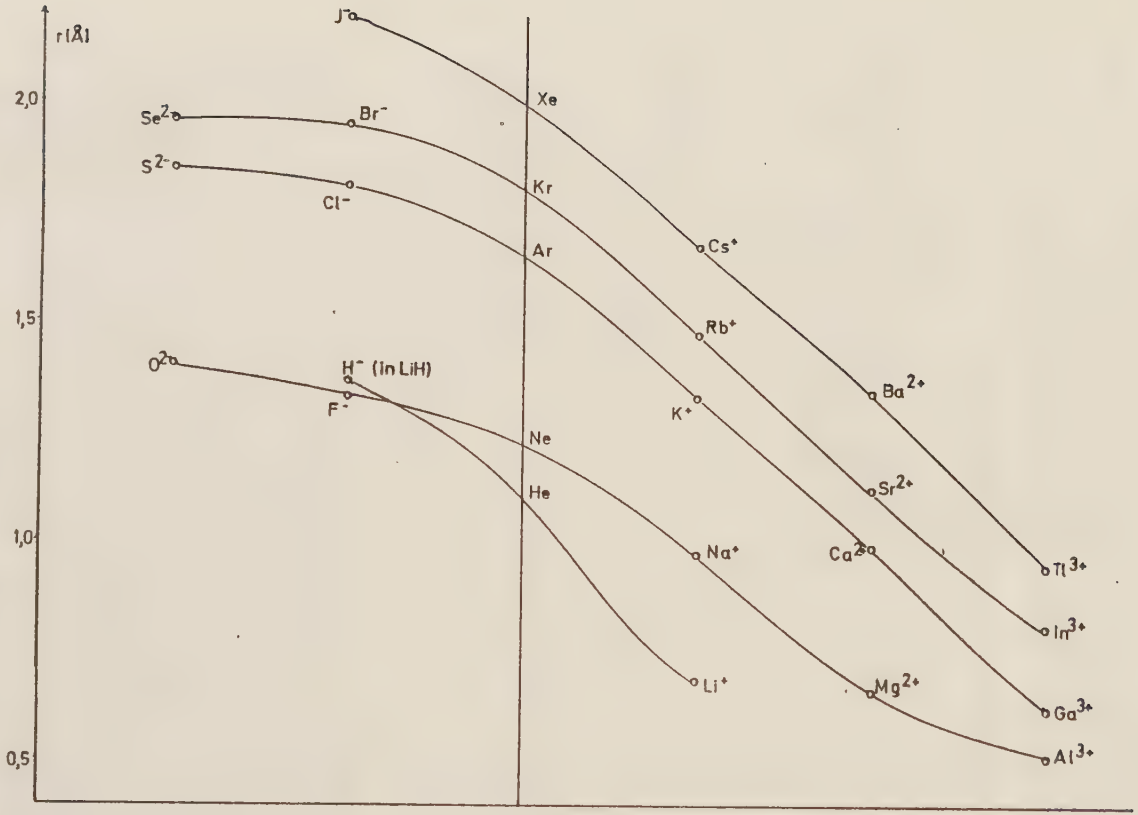


Abbildung 50

Edelgasradien aus Interpolation von Kationen- und Anionenradien.
Als Ionenradien wurden die Werte von Ahrens (1952) verwendet.

Tabelle 58

Edelgasdurchmesser

Gas	aus Literatur	aus Kationen- und Anionenradien
He	3,58	2,18
Ne	3,20	2,42
Ar	3,84	3,30
Kr	3,96	3,60
Xe	4,36	4,00

die das He im festen Zustand hält, übersteigen. Auch im festen Zustand ist die Energie der He-Atome so groß, daß sie einen größeren Abstand vortäuscht. In den Käfigen eingeschlossen, bietet jedoch eine große Beweglichkeit zusätzliche Möglichkeiten für ein Entweichen, wenn der Durchmesser des He kleiner als der Fensterdurchmesser ist. Bei gleicher Größe wie das Ne sollte He deshalb wegen $E_{kin} = 1/2mv^2$ etwa 2,25 mal schneller entweichen können. Daß es jedoch, wie in Abschnitt E.3.4. ausgeführt wird, über 500 mal schneller entweicht, zeigt, daß es erheblich kleiner als Ne ist. Die Entgasungsversuche stellen somit ein neues direktes experimentelles Verfahren zur Bestimmung der relativen Edelgasatomgröße dar.

E.3.3. Der erreichte Gasgehalt

Die Versuche haben gezeigt, daß sich der Verlauf der Entgasung weder bei den Versuchen unter Hochvakuum noch unter Normaldruck durch eine einzige Exponentialfunktion wiedergeben läßt; vielmehr müssen die Kurven rechnerisch durch mehrere Exponentialfunktionen angenähert werden. Hieraus ergeben sich auch Probleme für die Bestimmung des ursprünglich in den Kristallen vorhandenen Gasgehalts. Es schien deshalb am sinnvollsten, die Meßkurven auf den Punkt $t = 0$ zu extrapolieren und die durch Anpassung an den ersten Teil der differenzierten Kurve erhaltenen Gasgehalte nur als Vergleichswerte zu benutzen. Die beiden Werte sind in Tabelle 59

zusammengefaßt. Als dritter Wert ist hier der während des Versuchs ohne Extrapolation gefundene Gasgehalt aufgeführt.

Tabelle 59

Gefundene Gasgehalte bei den Molekülsieben $MPt(CN)_6 . xGas$

Wirtsgitter	Gas	Druck [bar]	gefundener Gasgehalt		
			ohne Extrapolation	graphisch extrapoliert	rechnerische Annäherung
$CuPt(CN)_6$	Ne	224	0,51	0,57	0,53
$CdPt(CN)_6$	Ne	230	0,50	0,63	0,60
		115	0,29	0,33	0,35
	He	176	0,014	0,09	-
	H_2	265	0,93	1,08	1,04
$HgPt(CN)_6$	Ne	250	0,57	0,89	0,79

Um eine eventuelle Stabilisierung der Gastatome bzw. Gastmoleküle im Käfig zu diskutieren, stellt sich die Frage, wieviel Gas bei den angewendeten Drücken überhaupt in die Käfige gehen kann. Die Versuche mit den echten Clathraten in Abschnitt D haben gezeigt, daß hier eine völlige Füllung durchaus ereicht wird. Für diese Berechnung gibt es mehrere Möglichkeiten, wie schon in Abschnitt C.2.5.5. ausgeführt.

Da das Wirtsgitter auch Raum beansprucht, errechnet sich der größtmögliche Gasgehalt aus den Molvolumina der Gase im Gitter unter Ausnutzung des Gesamthohlraumes im Gitter, der kleinstmögliche unter der Annahme, das Gastatom oder Gastmolekül sei eine starre Kugel mit dem in Tabelle 14 (Abschnitt C.2.5.5.) aufgeführten Durchmesser. Der reale Wert liegt dazwischen, da die Atome und Moleküle nicht ganz in die Ecken des Gitters vordringen können. Die Gehalte, die sich für die zwei Grenzmöglichkeiten errechnen, sind in Tabelle 60 aufgeführt. Zum Vergleich gibt die rechte Spalte den durch graphische Extrapolation ermittelten Gasgehalt an. Neben dem auf die Formeleinheit bezogenen Gasgehalt x für $MPt(CN)_6 . xGas$, wobei x den Maximalwert 2 für die Füllung sämtlicher Käfige annehmen kann, ist in Klammern die für den entsprechenden Kristall zutreffende Gasmenge in mm^3 angegeben. Ein Vergleich mit den experimentellen Gasgehalten zeigt, daß für Ne die experimentellen Gehalte

Tabelle 60

Mit den angewendeten Drücken theoretisch mögliche Füllungen $MPt(CN)_6 . xGas$

Wirtsgitter	Gas	Kristallvolumen [mm^3]	Druck [bar]	x (mm^3 Gas) aus Gesamthohlraumvolumen	aus Kugelvolumen	gefundener Wert
$CuPt(CN)_6$	Ne	8,33	224	1,12(1186)	0,49(519)*) 0,52(550)**)	0,57(605)
$CdPt(CN)_6$	Ne	11	230	1,33(1672)	0,69(868)	0,63(797)
		11	115	0,66 (830)	0,34(428)	0,33(413)
	He	4,23	176	1,02 (491)	0,52(250)	0,09 (43)
	H_2	4	265	1,53 (698)	0,79(360)	1,08(493)
	O_2	4,21	250	1,45 (694)	0,75(359)	
$HgPt(CN)_6$	Ne	1,16	250	1,48 (192)	0,77(100)	0,89(115)
	Ar	1,16	250	1,48 (192)	0,77(100)	0

*) für kurze Achse

** Mittelwert

am besten mit den für eine Kugel berechneten Gehalten übereinstimmen. Für das längliche Wasserstoffmolekül wird der Wert erwartungsgemäß überschritten. Der hohe Wert bei $HgPt(CN)_6$ hängt möglicherweise mit dem langen Beladungszeitraum und dem für eine Beladung günstigeren Verhältnis von Oberfläche zu Volumen im Verhältnis zu $CdPt(CN)_6$ zusammen. Die extrem großen $CdPt(CN)_6$-Kristalle waren möglicherweise nach Beendigung der Begasung trotz einer im Verhältnis zu anderen Versuchen langen Beladungszeit nicht bis ins Innere mit der maximal erreichbaren Gasmenge beladen. Bei $CuPt(CN)_6$ wurde der kurze Beladungszeitraum durch ein äußerst günstiges Verhältnis von Oberfläche zu Volumen ausgeglichen, da es sich bei dem Kristall um einen sternartig gewachsenen Vielling handelte. Eine besondere Stabilisierung der Atome bzw. Moleküle im Käfig scheint also nicht vorzuliegen.

Wie erwähnt, wurden bei den echten Clathraten Gehalte bis 2,0 erreicht. Bei der Umsetzung wurde also in jeden Käfig ein Gastmolekül eingeschlossen. Möglicherweise hat man es dort mit einem kooperativen Effekt zu tun: Durch die Lösung der Gasatome im Wasser wird dessen Struktur aufgelockert und es entsteht eine große innere Ober-

fläche. Bei der Bildung der Käfige wird das Gas unter Verkleinerung der inneren Oberfläche in den Käfig abgepreßt und es bildet sich wieder der alte dichte Wasserstoffbrückenverband. Über den Heliumgehalt kann man trotz Extrapolation der Kurven keine sichere Aussage machen, da es offensichtlich schnell wieder entweicht.

Das Umgekehrte gilt für den Sauerstoffgehalt. Hier erfolgt die Entgasung und somit auch die Begasung extrem langsam, so daß sie nicht weiter verfolgt werden konnte.

Ar scheint sich in $HgPt(CN)_6$ nicht hineinpressen zu lassen. Die geringe gefundene Gasmenge stammt vermutlich aus der Wärmeausdehnung, da der Kristall sich beim schnellen Gasablassen stark abkühlt, und aus der Oberfläche. Sie ist sicher nicht darauf zurückzuführen, daß man wie beim He nur den letzten Teil der Ausgasung verfolgte. Da die anderen Wirtsgitter als $HgPt(CN)_6$ für Ar nicht als Molekülsieb wirken und der Unterschied der Käfiglänge zu $CdPt(CN)_6$ nur 0,03 Å beträgt, ist nämlich keinesfalls mit einer schnellen Ausgasung bei $HgPt(CN)_6$ zu rechnen. Möglicherweise war auch der gewählte Beladungszeitraum zu gering, um eine ausreichende Gasmenge hineinzulassen. Wenn die Ausgasung aber wirklich so langsam vor sich geht, hätten die Analysen der gefällten $HgPt(CN)_6$.Ar-Verbindungen, die am darauffolgenden Tag angefertigt wurden, noch einen Ar-Gehalt zeigen müssen, was aber nicht der Fall war. Hier liegt also ein Widerspruch im Experiment vor. Es besteht dort eigentlich nur noch die Möglichkeit, daß die Fehler in den gefällten Pulvern bei den Quecksilberverbindungen so groß waren, daß kein Gas mehr eingelagert werden konnte. Der für den Molekülsiebversuch ausgewählte Kristall war aber im Prinzip als Molekülsieb geeignet; denn an demselben Kristall wurde anschließend der Versuch mit Ne durchgeführt, bei dem sich keine Schwierigkeiten ergaben.

E.3.4. Die Entgasungsgeschwindigkeiten

Die Versuche haben, wie erwähnt, gezeigt, daß sich der Verlauf der Entgasung weder bei den Versuchen unter Hochvakuum noch unter Normaldruck durch eine einzige Exponentialfunktion wiedergeben läßt;

vielmehr müssen die Kurven rechnerisch durch mehrere Exponentialfunktionen angenähert werden. Hieraus ergeben sich natürlich Schwierigkeiten für die Bestimmung der Halbwertszeiten, die sich je nach den gewählten Grenzen ändern. Da man aber bei den Versuchen unter 1 bar Gasdruck die Gesamtausgasungsmenge der Verbindungen hat, kann man die Werte einigermaßen vergleichen, wenn man die Halbwertszeiten jeweils in Bereichen mit einem bestimmten Prozentsatz an Ausgasung ermittelt. Es wurden deshalb für alle Verbindungen rechnerisch in folgenden Bereichen die Halbwertszeiten bestimmt: Bis 40% Ausgasung, 41 - 89% Ausgasung und 90 - 99% Ausgasung. Diese Halbwertszeiten sind in der Tabelle 61 aufgeführt.

Tabelle 61

Halbwertszeiten für die Entgasung der Molekülsiebe
aus rechnerischer Annäherung an die gemessenen Werte

Wirtsgitter	Gas	Druck [bar]	Halbwertszeiten in Minuten von x% Ausgasung		
			0 - 40%	41 - 89%	90 - 99%
$CuPt(CN)_6$	Ne	224	6,74	46,02	109,41
$CdPt(CN)_6$	Ne	230	1,36	7,54	26,36
		115	1,89	13,00	33,01
	H_2	265	1,93	12,17	39,13
$HgPt(CN)_6$	Ne	250	0,74	4,22	9,25

Als Vergleich für die Steilheit der Kurven, durch die die Halbwertszeiten gegeben werden, sind in Abbildung 51 die differenzierten experimentellen Kurven der Versuche mit Ne sowie H_2 im gleichen Zeitraum in einem vergleichbaren Maßstab aufgetragen. Auch hier sieht man deutlich, daß die Kurven von $CdPt(CN)_6$ ungefähr den gleichen Verlauf zeigen, während für $HgPt(CN)_6$ ein steilerer, für $CuPt(CN)_6$ ein bedeutend flacherer Kurvenverlauf gefunden wird, wie auch die Halbwertszeiten der rechnerisch angenäherten Kurven beweisen.

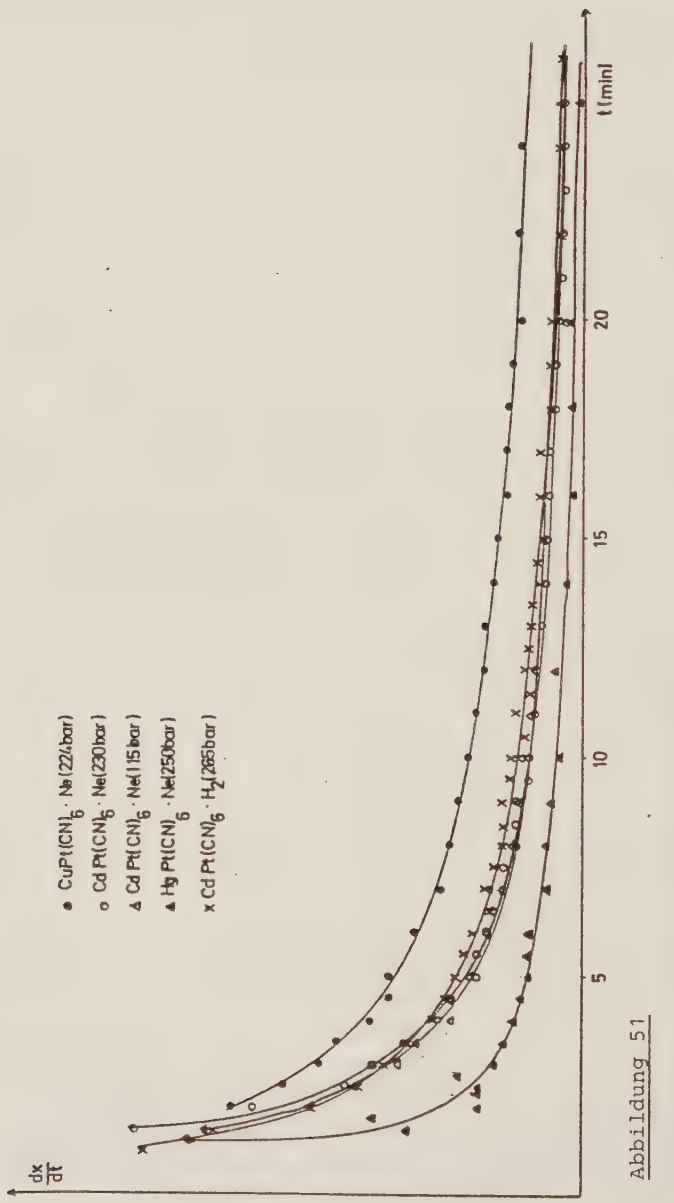


Abbildung 51

Abnahme der Entgasungsgeschwindigkeiten von Ne und H_2 bei unterschiedlichen Wirtssystemen

Daß sich die Entgasungsgeschwindigkeiten während des Versuchs ändern, ist durchaus verständlich, wenn man sich den Ablauf der Entgasung vor Augen führt. Vor Ablassen des Gasdruckes hat sich in den Kristallen ein Gasgehalt eingestellt, der mit dem äusseren Gasdruck im Gleichgewicht ist. Bei Ablassen des Gases ändern sich diese Verhältnisse jedoch grundlegend. Der Außendruck sinkt schnell und im Kapillarrohr hat man schließlich den Wert 1 bar vorgegeben. Im Inneren des Kristalls stellt sich jetzt der entsprechende Gehalt ein. Zunächst werden also die Atome aus den nächsten Schichten nachdiffundieren. Da zu Beginn noch die meisten Käfige gefüllt sind, ist für die Atome im Innern des Kristalls durch Freiwerden der äußeren Käfige der Weg gewissermaßen vorgezeichnet. Hat sich jedoch die Zahl der Gastatome immer weiter erniedrigt, kommt es immer häufiger vor, daß ein Atom sämtliche Nachbarkäfige leer und somit gleichwertig findet. Deshalb ist es durchaus möglich, daß ein Atom auf diese Weise weiter in das Gitter zurückdiffundiert. Je geringer nun die Besetzung der Kristalle ist, desto größer werden die Umwege, die ein Atom zurücklegt, bis es an den Rand des Kristalls gelangt, desto größer werden also die Halbwertszeiten der Entgasung. Hinzu kommt, daß der Kristall in seinem Inneren nur endliche Mengen an Gasatomen aufweist und wegen des Entweichens an der Oberfläche die Zahl der für eine Diffusion zur Verfügung stehenden Atome und Moleküle ständig abnimmt. Der große Unterschied in den Halbwertszeiten zwischen $CdPt(CN)_6$ und $HgPt(CN)_6$, den ein Vergleich der Fenstergrößen, die sich nur um 0,03 Å unterscheidet, nicht erwarten läßt, hat 2 Ursachen: Zum einen wies $HgPt(CN)_6$ eindeutig eine größere Füllung auf, zum anderen war der Kristall bedeutend kleiner, was die Umwege innerhalb des Kristalls verkürzte. $CuPt(CN)_6$ wiederum wies annähernd dieselbe Füllung auf, hatte jedoch eine bedeutend größere Oberfläche. Hier ist die starke Vergrößerung der Halbwertszeit allein auf die geringere Fenstergröße zurückzuführen, denn der Durchmesser der kleinen Fenster liegt hier um 0,32 Å unter dem von $CdPt(CN)_6$. Bei einem den anderen Verbindungen entsprechenden Oberfläche / Volumenverhältnis würde die Ausgasungszeit sogar noch länger sein.

Es verwundert aber, daß überhaupt in diesem Fall noch eine Be- und Entgasung stattfindet. Man muß allerdings bedenken, daß bei $CuPt(CN)_6$ die Fenster länglich sind und in ihrer langen Achse sogar $CdPt(CN)_6$ um 0,05 Å überragen. Bei den Versuchen im Hochvakuum ist die absolute Gasmenge unbekannt. Außerdem wurde hier gerade der erste steile Teil der Kurve nicht miterfaßt. Um zu sehen, ob die Halbwertszeiten einigermaßen mit denen bei 1 bar Druck übereinstimmen, wurde bei dem Versuch mit 168 bar Ne, bei dem die erste Messung bereits nach 6 Minuten erfolgte, willkürlich angenommen, daß zu diesem Zeitpunkt wie bei $CdPt(CN)_6$ unter 115 bar Ne etwa 40% Ausgasung stattgefunden haben, das Ende der Meşsung wurde als 99% Ausgasung angenommen. Im Bereich 41 - 89% Ausgasung erhält man so eine Halbwertszeit von 14,53 Minuten, bei 90 - 99% 23,29 Minuten, also etwa dieselben Werte wie bei 1 bar Druck. Es scheint also, daß der Außendruck an Gas, der im Massenspektrum bei etwa 10^{-10} bar liegt, im Rohr jedoch bei Atmosphärendruck, keine große Rolle spielt, da er in jedem Fall für eine Füllung des Kristalls zu gering ist im Vergleich zum errechneten Druck in den Kristallen.

Eine Extrapolation der Entgasungskurve des Versuchs mit He zeigt, daß selbst im letzten Teil der Kurve die Halbwertszeit weniger als eine Minute beträgt. Man kann also annehmen, daß sie zu Beginn nur einige Sekunden war. Daraus kann man schließen, daß der Durchmesser von He auf alle Fälle kleiner ist als der von Ne und zwar dürfte der Unterschied mehrere Zehntel Å sein.

Vergleicht man die Halbwertszeiten von Wasserstoff und Ne, so sind sie sehr ähnlich. Wasserstoff scheint geringfügig langsamer zu entweichen. Berücksichtigt man jedoch zusätzlich die größere Füllung bei Wasserstoff und das größere Verhältnis Oberfläche/Volumen, so wird deutlich, daß der Wasserstoff etwas größer als Ne sein muß. Dies ist in guter Übereinstimmung mit dem in Abschnitt E.3.2. ermittelten Durchmesser des Ne von 2,42 Å. Wasserstoff hat mit dem v.d. Waals-Radius nach Pauling eine kurze Achse von 2,4 Å, was dem Durchmesser des Ne entspricht. Bei einer langen Achse von 3,13 Å (siehe Abschnitt E.2.1.) kann er jedoch nur in einer bestimmten Orientierung entweichen. Bei den anderen zweiatomigen

Molekülen scheint sich die Grenze der Molekülsiebeigenschaften von $CdPt(CN)_6$ abzuzeichnen. Während O_2 und NO noch entweichen können, allerdings bereits äußerst langsam, ist bei N_2 die Dreifachbindung offensichtlich so voluminös, daß hier ein echtes Clathrat entsteht.

Systematische Versuche der Ausgasungsgeschwindigkeit an einem System mit demselben Gas bei unterschiedlichen Kristallgrößen und Beladungszeiträumen wurden nicht gemacht. Sie sollten aber noch gemacht werden, wenn man genauere Aussagen über den Mechanismus der Entgasung machen Will.

F. SUCHE NACH WEITEREN WIRTSGITTERN

F.1. Einleitung: Übergang wissenschaftlich-technisch

Die vorstehenden Versuche zeigen, daß man mit den Gasclathraten der Hexacyanopalladate und -platinate eine sehr interessante Verbindungsklasse hat. Wenn alle Hohlräume aufgefüllt sind, was bei den meisten Gasen bei Erhöhung der Drücke durchaus möglich erscheint, haben die Gase in $CdPt(CN)_6$ ein Molvolumen von ca. 98 cm^3. Von Ar, das sich weitgehend wie ein ideales Gas verhält, lassen sich beispielsweise aus 1 cm^3 $CdPt(CN)_6$.2 Ar ca. 230 cm^3 Ar gewinnen. Gegenüber der Lagerung der Gase in Stahlflaschen ergeben sich deshalb erhebliche volumenmäßige Vorteile. So beansprucht $CdPt(CN)_6$ für die Aufnahme der gleichen Ar-Menge wie eine 50l/200 bar-Stahlflasche mit Ar nur ca. 60% des Volumens dieser Stahlflasche. Ein weiterer wichtiger Vorteil ist, daß mit Hilfe der Clathrate teure Gase bequem in beliebige Portionen unterteilt und gefahrlos verschickt werden können. Für eine technische Verwendung sind jedoch die untersuchten Wirtsgitter, die 42% Pt bzw. 28% Pd enthalten, zu teuer. Deshalb müßte man für eine technische Verwendbarkeit zu billigeren Hexacyanometallaten übergehen. Hier würde sich zunächst das leichtere Homologe $Ni(CN)_6^{2-}$ anbieten. Dieses wurde jedoch bisher noch nicht dargestellt und es ist die Frage, ob es wegen des hohen elektrochemischen Potentials von Ni^{4+} ($E_o \approx 2,4V$) überhaupt möglich ist. Als Alternative bleiben die dreiwertigen Hexacyanometallate oder Komplexe, in denen CN-Gruppen durch isostere Gruppen, also NO^+ oder CO, ersetzt werden. Hier hat man beispielsweise mit dem roten Blutlaugensalz eine billige Ausgangsverbindung.

F.2. Dreiwertige Hexacyanometallat-Anionen: Probleme geeigneter Kationen

Als stabile dreiwertige Hexacyanometallat-Anionen boten sich $Fe(CN)_6^{3-}$, $Co(CN)_6^{3-}$ und $Ir(CN)_6^{3-}$ an, wovon letzteres keine Preisalternative ist. Hier ergibt sich ein neues Problem in der Auswahl geeigneter Kationen. Wichtig für die Eignung als Clathrat-

Wirtsgitter ist eine 1:1-Stöchiometrie. Nur hier hat man ein ungeladenes ideales Wirtsgitter mit leeren Käfigen. Alle Abweichungen von dieser Stöchiometrie führen zu Problemen. Bei einwertigen Kationen wie z.B. in $Cs_2[LiCo(CN)_6]$ werden wegen der Ladung des Gitters Kationen in die Käfige eingebaut. Deshalb sind diese Verbindungen nicht mehr zur Clathratbildung befähigt.

F.2.1. Zweiwertige Kationen

Die bei den Hexacyanopalladaten und-platinaten verwendeten zweiwertigen Kationen bewirken ebenfalls eine Abweichung von der 1:1-Stöchiometrie und es wird mit ihnen die in Abschnitt C.1.1.2.4. beschriebene Struktur gebildet, bei der die Löcher durch Wassercluster gefüllt sind. Trotzdem wurden Versuche angesetzt, bei denen $Mn_3[Co(CN)_6]_2 \cdot 12H_2O$ bzw. $Cd_3[Co(CN)_6]_2 \cdot 12H_2O$ in 0,015 m Lösung unter 150 bar Ar gefällt wurde, um zu sehen, ob bei Anwesenheit eines Gases dieses statt des Wassers in die Löcher geht. Als Ausgangsverbindung wurde $K_3Co(CN)_6$ bzw. das entsprechende Ba^{2+}(1)- bzw. Th^{4+}(2)-Salz verwendet. Die Analysendaten (siehe Tabelle 62) zeigen jedoch, daß kein Gaseinbau erfolgt oder dieses wegen der lockeren Struktur schnell wieder entwichen war. Als Wirtsgitter für ein technisch verwendbares Clathrat kommen sie nicht in Frage.

Tabelle 62

Analysendaten der Fällungen unter Ar-Gasdruck
bei $M^{2+}_3 (Co(CN)_6)_2 \cdot 12\ H_2O$

M =	Analysendaten in % experimentell			berechnet		
	N	C	H	N	C	H
Mn	20,63	17,70	3,32	20,72	17,77	2,98
Cd(1)	16,72	14,64	2,92	17,09	14,66	2,46
Cd(2)	17,03	14,54	2,70	17,09	14,66	2,46

F.2.2. Dreiwertige Kationen

Deshalb scheint es nötig, für die dreiwertigen Hexacyanometallat-Anionen zu dreiwertigen Metall-Kationen überzugehen. Hier hat man Fe^{3+}, die 3. Hauptgruppe und die 3. Nebengruppe zur Verfügung.

F.2.2.1. Fällung ohne Gasdruck

Um die Eignung der Systeme als Wirtsgitter abzuschätzen, wurden zunächst die leeren Verbindungen bei Raumtemperatur gefällt bzw. durch Einengen der konzentrierten wäßrigen Lösung hergestellt und röntgenographisch mit Pulveraufnahmen untersucht. Hierbei zeigte sich, daß die Verbindungen der Elemente der 3. Nebengruppe teilweise eine andere Struktur besitzen. Ebenso erwies sich Al als ungeeignet. Beim Eindampfen von "$AlCo(CN)_6$" zur Trockene ergab sich eine glasartige röntgenamorphe Substanz. Die anderen Verbindungen schienen in einer Berliner-Blau-Struktur zu kristallisieren; allerdings fielen sie extrem feinkristallin aus. Die gröbsten Pulver wurden von den Iridaten erhalten, die allerdings preislich keine Alternative bieten. Aus der siedenden Lösung fällt auch $ScCo(CN)_6$ relativ grobkristallin und wasserfrei in der Berliner-Blau-Struktur aus. Auch Sc ist jedoch zu teuer. Von den in Frage kommenden Verbindungen wurden Analysen angefertigt, die in Tabelle 63 zusammengestellt sind.

Tabelle 63

Analysendaten von $MM'(CN)_6 \cdot x\ H_2O$

Verbindung	Konzentration bei Fällung	Analysendaten in % experimentell			berechnet		
		N	C	H	N	C	H
$FeFe(CN)_6 \cdot 1{,}3\ H_2O$	0,3 m	29,00	24,55	0,74	28,86	24,75	0,90
$FeCo(CN)_6 \cdot 1{,}5\ H_2O$	0,3 m	18,20	24,61	0,94	28,21	24,19	1,01
$FeIr(CN)_6 \cdot 1{,}0\ H_2O$	0,03m	19,75	17,03	0,38	19,91	17,07	0,48
$InCo(CN)_6 \cdot 3{,}5\ H_2O$	0,07m	21,18	18,66	2,02	21,39	18,34	1,80
$InIr(CN)_6 \cdot 3{,}0\ H_2O$	0,02m	16,26	14,12	1,08	16,25	13,93	1,17
$TlCo(CN)_6 \cdot 0{,}5\ H_2O$	0,06m	19,42	16,85	0,66	19,62	16,82	0,24

F.2.2.2. Fällung unter Gasdruck

Da die Analysendaten zeigten, daß die Verbindungen der gewünschten Formel $MM'(CN)_6.xH_2O$ entsprachen, wurden mit ihnen Fällungen unter Ar-Gasdruck angesetzt. Die experimentellen Bedingungen sind mit den Analysendaten in Tabelle 64 aufgeführt.

Tabelle 64

Analysendaten der Ar-Clathrate von $MM'(CN)_6$

Verbindung	Konzentration bei Fällung	Gasdruck [bar]	Analysendaten in % experimentell N*)	C	H	berechnet N*)	C	H
$FeFe(CN)_6.0,4\ Ar\ .1,6\ H_2O$	0,3 m	190	30,73	23,05	0,85	30,47	23,05	1,03
$FeCo(CN)_6.0,25Ar\ .1,8\ H_2O$	0,3 m	190	29,20	23,01	1,37	29,06	23,00	1,16
$FeIr(CN)_6.0,9\ Ar\ .1,1\ H_2O$	0,03m	186	23,82	15,59	0,67	23,75	15,67	0,48
$GaCo(CN)_6.0,3\ Ar\ .1,6\ H_2O$	0,15m	170	28,59	22,10	0,96	28,39	22,14	0,99
$InCo(CN)_6.0,5\ Ar\ .3,5\ H_2O$	0,07m	170	23,56	17,37	1,91	23,75	17,45	1,71
$InCo(CN)_6.0,5\ Ar\ .3,5\ H_2O$	0,2 m	170	23,62	17,49	1,79	23,75	17,45	1,71
$InCo(CN)_6.0,7\ Ar\ .2,5\ H_2O$	0,2 m	200	25,64	17,79	1,21	25,73	17,89	1,25
$TlCo(CN)_6.0,85Ar\ .1,5\ H_2O(1)$	0,06m	247	22,50	14,92	0,83	22,45	15,00	0,63
$TlCo(CN)_6.0\ Ar\ .1,1\ H_2O(2)$	0,06m	247	18,89	16,44	0,60	19,13	16,41	0,50

*) N + Edelgas, siehe Abschnitt D.6.1.2.1.

Leider zeigte sich, daß die Gasgehalte äußerst gering waren. Am geeignetsten erwies sich $FeIr(CN)_6$ mit einem Ar-Gehalt von 0,9 Ar auf die Formeleinheit bezogen. Die billigen Fe- und Co-Verbindungen kommen wegen ihrer geringen Ar-Gehalte für eine technische Verwendung nicht in Frage. Auch $TlCo(CN)_6$ schien mit 0,85 Ar

(Analyse (1) in Tabelle 64) zunächst erfolgversprechend zu sein; nach 4 Monaten wurde jedoch bei einem Massenspektrum kaum noch Ar gefunden. Auch die zu diesem Zeitpunkt angefertigte Analyse (2) entsprach der leeren Verbindung. Bei einem 2. Versuch zeigte bereits eine nach einem Monat angefertigte Analyse nur noch 0,1 Ar. Im Vergleich dazu war bei $InCo(CN)_6.0,7Ar.2,5H_2O$ nach 3 Monaten im Massenspektrum noch ein großer Ar-Gehalt festzustellen. Ein Fällungsversuch in 0,06m Lösung der Tl-Verbindungen mit 220 bar Kr führte zu einem Gehalt von 0,9 (Fe) bzw. 0,8 (Co). Die Analysendaten sind in Tabelle 65 zusammengestellt. Hier blieb der Gasgehalt auch nach 4 Monaten unverändert (Analyse Co (1) und Co (2)). Bei $TlCo(CN)_6$ scheint man bereits bei Ar an der Grenze zum Molekülsieb zu sein, was bei einer Achse von 10,57 Å, die aus einer Straumanis-Aufnahme bestimmt wurde, sehr verwunderlich ist, wenn man bedenkt, daß $ZnPt(CN)_6$ mit einer Achse von 10,573 Å ein stabiles Clathrat bildet.

Tabelle 65

Analysendaten von $TlM(CN)_6.xKr.yH_2O$

M =	x =	y =	Analysendaten in %					
			experimentell			berechnet		
			N*)	C	H	N*)	C	H
Fe	0,9	1,5	21,04	13,69	0,74	21,06	13,89	0,88
Co (1)	0,8	1,6	20,65	13,97	0,85	20,55	13,89	0,93
Co (2)	0,8	1,6	20,87	14,00	0,58	20,66	13,99	0,93

*) N + Edelgas, siehe Abschnitt D.6.1.2.1.

F.2.2.3. Diskussion

Die Fällungsversuche haben gezeigt, daß der Übergang von den zweiwertigen Palladaten und Platinaten zu den dreiwertigen Ferraten, Cobaltaten und Iridaten Probleme bereitet. Die Verbindungen fallen extrem feinkristallin und wasserhaltig an und lagern nur wenig Ar ein. Der Grund dafür ist in den Kationen zu suchen. Während man mit den zweiwertigen Kationen auch

bei den dreiwertigen Anionen noch relativ grobkristalline Produkte erhält, führt der Übergang zu den dreiwertigen Kationen zu extrem feinen Pulvern. Es scheint, daß sich auch diese Kristallzuchtprobleme mit dem Konzept der harten und weichen Säuren und Basen von Pearson und Schwarzenbach (42) erklären lassen. In dem Hexacyanometallat-Anion hat man eine weiche Base. Da das Zentralion bei $Pt(CN)_6^{2-}$ höher geladen ist als bei $Ir(CN)_6^{3-}$, ist $Ir(CN)_6^{3-}$ von diesen beiden die weichere Base. Hierfür ist eine weiche Säure günstig. Als Maß für die Härte der Kationen kann man die Feldstärke an ihrer Oberfläche $\frac{e}{r^2}$ ansehen, die in Tabelle 66 für einige Kationen zusammengestellt ist.

Tabelle 66

Feldstärke an der Oberfläche von Ionen

zweiwertige Ionen	Feldstärke e/r^2	dreiwertige Ionen	Feldstärke e/r^2
Mg	4,591	Al	11,534
Ca	2,041	Sc	4,572
Sr	1,594	Y	3,544
Ba	1,114	La	2,308
Cr		Cr	6,887
Mn	3,125		
Fe	3,652	Fe	7,324
Co	3,858		
Ni	4,261		
Cu	3,858		
Zn	3,652	Ga	7,804
Cd	2,126	In	4,572
Hg	1,655	Tl	3,324

Bei vergleichbaren Elementen ist grundsätzlich die Feldstärke bei dreiwertigen Ionen etwa doppelt so groß wie bei zweiwertigen. Man muß allerdings unterscheiden, ob man eine p- oder

eine d-Schale als äußere Schale vorliegen hat. Bei d-Schalen wird schon früher eine wasserfreie Struktur ausgebildet als bei p-Schalen. Betrachtet man die in Frage kommenden Kationen, so zeigt sich, daß nur Cd^{2+} und Hg^{2+} noch weich sind. Die anderen zweiwertigen Kationen mit d-Schale liegen bereits an der Grenze und bilden auch schon schlechtere Kristalle. Sehr ungünstig wird es für die dreiwertigen Kationen. In der Konkurrenz zwischen dem weichen Hexacyanometallat-Anion und Wasser um das Kation läßt sich die harte Base Wasser nur schlecht verdrängen. Die Metallionen geben nicht immer ihre gesamte Hydrathülle ab, weshalb es zu gestörten Strukturen mit mehr oder weniger großen Wassergehalten kommt. Lediglich Tl^{3+} ist noch weich, und in der Tat gelingt hier die Röntgenaufnahme noch am wenigsten diffus. Die Tatsache jedoch, daß Ar bereits entweicht, zeigt, daß auch hier eine stark gestörte Struktur vorliegt. Bei der Kombination dreiwertiges Kation - dreiwertiges Anion kommen also zwei ungünstige Faktoren zusammen. Das Hexacyanometallat-Anion ist weicher und die benötigten Kationen härter.

Da jedoch die zweiwertigen Kationen, wie erwähnt, mit den dreiwertigen Anionen wegen der Stöchiometrie eine andere Struktur erzeugen, ergibt sich, daß nur die Kombination zweiwertiges Kation - zweiwertiges Anion gut ist. Deshalb wurde der Versuch unternommen, durch Ersatz einer CN-Gruppe zweiwertige Anionen zu erhalten.

F.3. Ersatz der Cyanidgruppe durch NO oder CO, um zweiwertige Anionen zu erhalten

Will man durch Ersatz einer Cyanidgruppe durch einen anderen Liganden zu zweiwertigen Verbindungen kommen, die mit zweiwertigen Kationen in einer der Berliner-Blau-Struktur ähnlichen Struktur kristallisieren, so muß der Ligand in der Größe dem CN entsprechen und isoster sein. Hierfür kommen NO und CO in Betracht.

F.3.1. Pentacyanonitrosylverbindungen

Im Nitroprussidnatrium hat man eine Verbindung zur Verfügung, die käuflich ist und mit den bisher verwendeten zweiwertigen Kationen Mn, Zn und Cd in ihren Eigenschaften Ähnlichkeiten mit $MPt(CN)_6$ aufweist. So ergeben sie Pulveraufnahmen, die denen der Berliner-Blau-Verbindungen gleichen. Sie fallen grob kristallin an und es lassen sich leicht Kristalle züchten. Deshalb wurden diese Verbindungen als mögliche Wirtsgitter für ein Clathrat ausgewählt.

Da die Kristalle der Cd-Verbindung an der Luft verwittern, die von Mn und Zn jedoch nicht, wurden mit diesen Verbindungen Fällungen unter 180 bar Ar in 0,14 m Lösung angesetzt. Die Analysedaten (siehe Tabelle 67) zeigen aber, daß kein Ar eingelagert wurde. Der Grund dafür ist möglicherweise im hohen Wassergehalt der Verbindungen zu suchen. Bereits der Ersatz einer CN-Gruppe durch NO läßt die Hydrophilie der Käfige so steigen, daß Wasser eingelagert wird. Den hydrophoben Gasen gelingt dessen Verdrängung nicht. Erste Einkristalluntersuchungen haben ergeben, daß bei $ZnFe(CN)_5NO$ eine von der einfachen kubischen Struktur des $CdPt(CN)_6$ abweichende Struktur vorliegen muß (siehe auch Abschnitt C.2.5.1.)

Tabelle 67

Analysendaten der Fällungen von $MFe(CN)_5NO$ unter 180 bar Ar

Verbindung	Analysendaten in %					
	experimentell			berechnet		
	N	C	H	N	C	H
$MnFe(CN)_5NO.2H_2O$	27,15	19,57	1,79	27,38	19,57	1,31
$ZnFe(CN)_5NO.3H_2O$	25,07	17,93	2,14	25,06	17,91	1,80

F.3.2. $K_2[Co(CN)_5CO]$

Als weiteres zweiwertiges Anion käme $[Co(CN)_5CO]^{2-}$ in Frage, das allerdings bisher noch nicht dargestellt wurde. Da CO ein Ligand ist, der wegen starker Rückbindung niedrige Oxidationsstufen sta-

bilisiert, ist die Darstellung von $K_2[Co(CN)_5CO]$ mit dem dreiwertigen Co als Zentralatom nicht sehr wahrscheinlich. Trotzdem wurde ein Syntheseversuch unternommen. Eine aus Kobaltazetat, Kaliumcyanid und Wasserstoffperoxid frisch bereitete $[Co(CN)_5H_2O]^{2-}$ - Lösung (43) wurde hierfür bei $0^{\circ}C$ in einem Autoklaven 3 Tage mit 120 bar CO behandelt. Hierbei sank der Druck zu Beginn zweimal auf 110 bar und wurde wieder auf 120 bar ergänzt. Nach Ablassen des Gases wurde die dunkelgelbe Lösung am Rotationsverdampfer fast zur Trockene eingedampft, wobei immer wieder eine starke Gasentwicklung zu beobachten war, die allein durch das Kochen nicht erklärbar war. Der Rückstand wurde mit Methanol versetzt, um Cyanid und Azetat zu entfernen. Das gewünschte Produkt war nicht entstanden. Das Absinken des Druckes zu Beginn der Darstellung und das starke Gasen beim Einengen der Lösung lassen jedoch vermuten, daß möglicherweise CO zwar unter dem hohen Druck angelagert wurde; bei Normaldruck ist CO aber nicht basisch genug, um von Co^{3+} gehalten zu werden. Da man für ein Clathrat eine stabile Ausgangsverbindung benötigt, wurde die Reaktion nicht weiter verfolgt.

G. EXPERIMENTELLE EINZELHEITEN ZUR KRISTALLZÜCHTUNG

Die untersuchten Verbindungen sind schwer löslich und fallen beim Zusammengeben der Komponenten äußerst feinkristallin aus. Für die Untersuchungen, vornehmlich röntgenographischer Art und Molekülsiebversuche, benötigt man jedoch größere Exemplare. Diese erhält man durch Gelkristallisation.

G.1. Gelkristallisation

Bei der Gelkristallisation enthält das Gel die eine Komponente, die zweite wird als Lösung auf das Gel gegeben. Da im Gel die Diffusion stark behindert ist, können die Ionen nur sehr langsam zusammendiffundieren. Zudem besitzt das Gel keimeinschließende Eigenschaften. Deshalb wird die Konzentration nur sehr langsam erhöht und man erhält wenige Kristallkeime, die zu großen Exemplaren heranwachsen.

Für die Herstellung eines Gels bieten sich abhängig von den Reaktionsbedingungen und dem Lösungsmittel mehrere Möglichkeiten an.

Da man von $CdPt(CN)_6$ die besten Kristalle erhielt, wurde dieses als Modell verwendet, um die Einflüsse bei der Gelkristallisation zu untersuchen.

G.1.1. Lösungsmittel Wasser

Die Untersuchungen an den Hexacyanopalladaten und platinaten wurden im Lösungsmittel Wasser im neutralen bis schwach sauren Bereich durchgeführt. Als Gel eignet sich am besten ein Kieselsäuregel; auch ein 5%iges Agar-Agar-Gel wurde mit wesentlich schlechterem Erfolg ausprobiert.

G.1.1.1. Darstellung eines Kieselgels

Als einfachste Darstellung eines Kieselgels bietet sich die Verwendung einer 2m $Na_2H_2SiO_4$-Lösung an, die man durch Auflösen der entsprechenden Menge Natriumsilikat in Wasser und Filtrieren bekommt. Für einen Standardansatz von $CdPt(CN)_6$ (15 ml Gel für ein Reagenzglas 16 × 160 mm) neutralisiert man eine Mischung aus 4,5 ml $HClO_4$ 2m, 2ml $Na_2Pt(CN)_6$ 0,4m und 6,25 ml H_2O mit 2m $Na_2H_2SiO_4$-Lösung unter starkem Rühren langsam bis zu einem pH-Wert von etwa

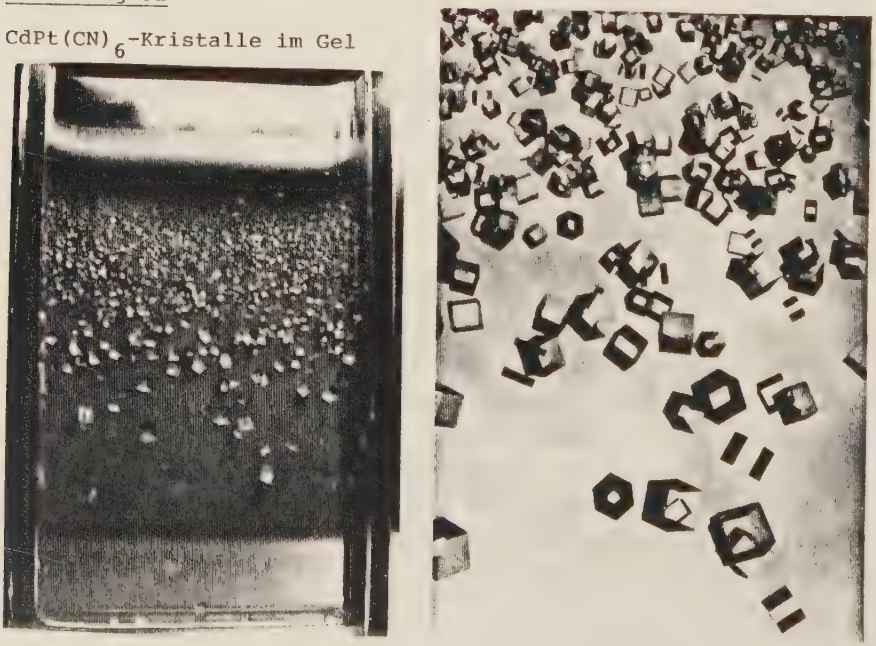
4 und entgast sie durch Anlegen eines Wasserstrahlvakuums gründlich, um das in der stark alkalischen $Na_2H_2SiO_4$-Lösung immer enthaltene CO_2 zu entfernen. Anschließend wird weiter bis zu einem pH-Wert von 5,5 neutralisiert, die Lösung in ein Reagenzglas gefüllt und mit einem Stopfen verschlossen. Dort sollte sie nach etwa 20 Minuten gelieren, was man am Auftreten des Tyndall-Effektes erkennt. Nach 24 Stunden kann man davon ausgehen, daß das Gel ausreichend polymerisiert ist, und als 2. Komponente 0,8 ml 1m $Cd(ClO_4)_2$-Lösung auf das Gel geben. Schon nach wenigen Minuten bilden sich an der Grenzfläche kleine Kristalle. Im Lauf von einigen Tagen dringt die Zone, in der Kristalle wachsen, weiter ins Gel vor, wobei die Kristalle immer größer und perfekter werden.

G.1.1.2. Aussehen der im Gel unter "normalen" Bedingungen gewachsenen Kristalle

Gemäß obigem Ansatz erhält man $CdPt(CN)_6$ in schönen Würfeln von bis zu 2 mm Kantenlänge, von denen allerdings viele einen trüben Kern besitzen, dessen Herkunft unbekannt ist. Abbildung 52 zeigt ein Gel mit $CdPt(CN)_6$-Kristallen.

Abbildung 52

$CdPt(CN)_6$-Kristalle im Gel



G.1.1.3. Einfluß der Konzentration

Um ein optimales Wachstum der Kristalle zu ermöglichen, muß man möglichst verdünnt arbeiten; dies gilt sowohl für die Konzentration des Gels an sich als auch für die benötigten Ionen. Bei der Verbindung selbst ist durch die Löslichkeit der Verbindung eine Grenze gesetzt und man muß zunächst eine höhere Konzentration einsetzen. Die einfache Anordnung eines Reagenzglases ist deshalb für die Gelkristallisation ideal, da man hier während der Kristallzucht mehrere Konzentrationen durchläuft. Zuerst ist die Konzentration hoch, dann nimmt sie durch langsames Ausfällen ab und irgendwann in dem gesamten Prozeß tritt die optimale Konzentration auf.

Will man ein besonders langsames Zusammendiffundieren der Ionen erreichen, kann man nach Gelieren des Gels, das das Anion enthält, auf dieses durch vorsichtiges Überschichten noch ein leeres Puffergel geben, das nur aus Wasser, Silikat und Säure hergestellt wird, und erst darauf die Metallsalzlösung.

Das Gel muß einerseits die Diffusion ausreichend behindern, andererseits darf es nicht so fest sein, daß es die Kristalle starken Spannungen aussetzt; denn diese müssen bei ihrem Wachstum mechanisch die Si-O-Bindungen sprengen. Als günstigste Konzentration hat sich ein 0,3m Gel erwiesen.

G.1.1.4. Einfluß der Dimension des Reagenzglases

Wie man aus Abbildung 52 sieht, findet man die schönsten Kristalle in den unteren Bereichen des Gefäßes. Je länger die Diffusionswege sind, desto schöner sind die Kristalle. Für möglichst schöne Kristalle benötigt man also lange Reagenzgläser. Wie erwartet, hat ein größerer Durchmesser des Reagenzglases keinen Einfluß auf das Kristallwachstum. Ab Unterschreitung eines gewissen Durchmessers macht sich jedoch die große Nähe der Wand bemerkbar.

G.1.1.5. Einfluß der Temperatur

Für ein gleichmäßiges Kristallwachstum ist eine gleichbleibende Temperatur günstig. Da offensichtlich bei kleinen Konzentrationen und langsamem Wachstum besonders schöne Kristalle entstehen, ergibt sich die Frage, ob eine niedrigere oder höhere Temperatur günstiger

ist. Eine auffällige Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit wurde nicht beobachtet. Im Kühlschrank bei 8°C sollte zwar einerseits die Löslichkeit, andererseits aber auch die Beweglichkeit der Ionen herabgesetzt sein. Im Trockenschrank bei 34°C hat man den umgekehrten Fall. Ein Vergleich zeigt, daß sowohl Größe als auch Qualität der Kristalle bei der höheren Temperatur besser ist. Eine Kristallisation im Kühlschrank erwies sich als ungeeignet. Die Tatsache, daß man bei 34°C größere Kristalle erhält, ist möglicherweise in einem Anstieg der Löslichkeit mit der Temperatur begründet.

G.1.1.6. Einfluß des Säureanions

Neben den benötigten Ionen hat man jeweils die Gegenionen im Gel. Auch diese können das Wachstum beeinflussen. Deshalb wurden folgende Anionen verwendet: SO_4^{2-}, CH_3COO^-, ClO_4^-, NO_3^-, Cl^-.

Der Einfluß der Anionen auf die Kristallzucht ist sicher in ihrer Komplexbildungstendenz zu suchen. Bei der Bildung der Berliner-Blau-Verbindung ist für das Kation die eintretende Gruppe durch den Stickstoff der Cyanogruppe gegeben. Hat man ein Anion fast ohne Komplexbildungstendenz, wie das beim Perchlorat oder Nitrat der Fall ist, so ist die austretende Gruppe das Hydratwasser und eine Kristallbildung wird nicht weiter behindert. Ist die Komplexbildungstendenz des Anions jedoch stärker, wie es beim Azetat oder noch stärker beim Chlorid der Fall ist, so kommt es zu einer Konkurrenz zwischen diesem Anion und dem Stickstoff und die Kristallbildung wird gestört und verzögert, oder findet überhaupt nicht statt, wie es beispielsweise bei $HgPt(CN)_6$ aus dem Chlorid der Fall ist. Bei Kationen wie Mn^{2+}, die weniger zu Komplexbildung neigen, läßt sich Cl^- jedoch verwenden.

Es hat sich gezeigt, daß das zweiwertige Anion SO_4^{2-} besonders schlecht geeignet ist. Die erhaltenen Kristalle waren schief und wiesen ausgefressene Seitenflächen auf. Am besten geeignet sind ClO_4^- und NO_3^-. Auch CH_3COO^- und Cl^- ergeben weniger gute Kristalle. Verbessert wird das, wenn man Azetat nur als Säureanion im Gel verwendet und das Metallsalz als Nitrat.
Die Verzögerung des Wachstums ergibt bei den schwerer löslichen Fe-, Co- und Ni-Verbindungen sogar den entscheidenden Vorteil,

daß die Kristalle, die sonst nur in Trauben zusammengeballt wachsen, auch einzeln auftreten. So konnten für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Fe-Kristalle durch Verwendung eines Azetatgels erhalten werden. Ein weiterer Vorteil des Azetatgels liegt darin, daß dieses Gemisch gerade im für die entstehenden Gele günstigen pH-Bereich puffert, so daß man mit der Einhaltung des richtigen pH-Wertes keine Schwierigkeiten hat.

G.1.1.7. Kristallzucht im Vakuum

Da $CdPt(CN)_6$ offensichtlich mit den in der Luft vorhandenen Gasen Clathrate bildet, wäre es möglich, daß eine Herabsetzung ihrer Konzentration durch Verwendung eines Vakuums von Vorteil ist. Dabei sollten auch mögliche CO_2-Reste beseitigt werden. Eine Kristallisation im Vakuum bot jedoch keinen sichtbaren Vorteil.

G.1.1.8. Züchtung im ionenfreien Gel (reines Kieselsäuregel)

Will man nur die bei der Reaktion direkt benötigten Ionen in Gel und Lösung haben, kann man auch in reinem Kieselsäuregel arbeiten. Zur Beseitigung der Fremdkationen wird das Natriumsilikat durch einen Ionenaustauscher gegeben, der auch die störenden mehrwertigen Ionen, die im käuflichen Natriumsilikat als Verunreinigungen vorliegen, besonders fest bindet. Hierzu wurden 25 ml einer frisch bereiteten 2m $Na_2H_2SiO_4$-Lösung auf 150 ml verdünnt und über eine stark saure Ionenaustauschersäule gegeben. Die völlig klare Lösung wurde sofort am Rotationsverdampfer auf 100 ml eingeengt. Von dieser 0,5 m Kieselsäurelösung braucht man pro Reagenzglas 9 ml. Sie werden mit den benötigten Ionen versetzt und mit Wasser auf 15 ml ergänzt. Bis zur Gelierung dauert es je nach den zugefügten Ionen etwa 1 Woche, und bis zur Weiterverarbeitung sollte man etwa 1 Monat warten. Auf diese Art gelang es, farblose Zink- und Cadmiumhexacyanoiridate zu züchten, während dieselben Verbindungen, wenn sie im Natriumsilikatgel gezüchtet wurden, gelb ausfielen, vermutlich wegen Verunreinigung mit Eiseniridat, das intensiv gelb gefärbt ist.
Der Nachteil besteht darin, daß die Kieselsäurelösung nicht haltbar ist und deshalb jedes Mal frisch bereitet werden muß.

G.1.1.9. Züchtung mit Suprapur-Substanzen

Da für einige Versuche sehr reine Substanzen nötig sind, wurden auch Kristallzuchtversuche mit Suprapur-Substanzen angesetzt. Hierbei wurde mit Plastikgefäßen in bidest. Wasser gearbeitet. Die Ausgangsverbindungen, die nicht suprapur bezogen werden konnten, mußten zunächst gereinigt werden.

Die Verunreinigungen im $K_2Pt(CN)_6$ sind sicher in erster Linie in nicht vollständig umgesetzten Ausgangsverbindungen zu suchen. Diese sind $K_2Pt(CN)_4$ (farblos) und $K_2Pt(CN)_5J$ (gelb) (18). Die gelbliche Farbe des $K_2Pt(CN)_6$ wies besonders auf eine Verunreinigung mit letzterem hin. Zur Reinigung wurde das $K_2Pt(CN)_6$ in Wasser gelöst und mit etwas Jodcyan versetzt, um eventuell noch vorhandenes Tetracyanoplatinat ebenfalls zu $K_2Pt(CN)_5J$ umzusetzen. Gerade eine Verunreinigung mit $Pt(CN)_4^{2-}$ sollte nämlich den dreidimensionalen Aufbau des Gitters empfindlich stören, wie ein Versuch bewies. Das leichter lösliche $K_2Pt(CN)_5J$ ließ sich durch mehrmaliges Umkristallisieren entfernen. Das erhaltene $K_2Pt(CN)_6$ war völlig farblos. $Na_2Pt(CN)_6$ wurde daraus über einen Ionenaustauscher hergestellt, der vorher mit HCl suprapur regeneriert und anschließend mit NaCl suprapur beladen worden war.

Die entsprechenden Metallperchlorate wurden durch Auflösen sehr reiner (6.0) Metalle in $HClO_4$ puranal und H_2O_2 (unstabilisiert, 70%ig von der Firma Peroxid-Chemie) erhalten. Fremdionenfreie NaH_3SiO_4- und KH_3SiO_4-Lösungen wurden aus Tetraäthoxysilan, das durch Destillation gereinigt worden war, durch Hydrolyse hergestellt: Für 100 ml 2m Lösung werden 0,2 Mol NaOH suprapur in 250 ml H_2O gelöst und unter heftigem Rühren 0,2 Mol $Si(OC_2H_5)_4$ in 50 ml Äthanol zugetropft. Die Lösung wird am Rotationsverdampfer auf 40 ml eingeengt, filtriert und auf 100 ml verdünnt. Zur Herstellung eines Gels geht man wie in E.1.1.1. vor, nur benötigt man hier nur 2,25 ml zweimolare Säure, da die Lösung die Stöchiometrie NaH_3SiO_4 aufweist.

G.1.2. Andere Lösungsmittel

Kieselsäuregele lassen sich auch in anderen Lösungsmitteln als Wasser herstellen.

G.1.2.1. Alkohole

Soll ein Alkohol als Lösungsmittel dienen, so verwendet man das entsprechende Silan als Ausgangsverbindung. Dieses wird dann durch Zugabe der stöchiometrischen Menge H_2O zu dem jeweiligen Alkohol und Kieselsäure hydrolysiert. Letztere polymerisiert in etwa einem Monat zu dem gewünschten Gel.

G.1.2.3. Benzol

In Benzol ist keine Kieselsäuregelbildung möglich; man kann aber ein Methanolgel herstellen und nach dem Gelieren das Methanol durch Benzol austauschen, da Benzol und Methanol miteinander mischbar sind.

Wie man sieht, ist der Anwendungsbereich eines Kieselgels sehr groß und es lassen sich noch mehrere Lösungsmittel durch Austausch aus einem Methanolgel verwenden.

H. ANHANG

Liste der verwendeten Chemikalien

Massenspektren

Röntgenographische Tabellen

Der Anhang kann in dem Umlaufexemplar, das beim

Dekanat
der Fakultät für
Chemie und Pharmazie
der Universität München
Geschwister-Scholl-Platz 1

steht, eingesehen werden.

LITERATURVERZEICHNIS

1. Literaturzusammenfassung in: H. Mittereder, Dissertation, München 1981
2. G.B. Barton, J.L. Hepworth, E.D. McClanahan, R.L. Moore und H.H. van Tuyl, Ind. Eng. Chem. 50, 212 (1958)
   V. Kouřim, J. Rais und B. Million, J. Inorg. Nucl. Chem. 26, 1111 (1964)
   K.H. Lieser, J. Bastian, A.B.H. Hecker und W. Hild, J. Inorg. Nucl. Chem. 29, 815 (1967)
   J. Bastian und K.H. Lieser, J. Inorg. Nucl. Chem. 29, 827 (1967)
3. A. Weiß und W. Rothenstein, Angew. Chem. 75, 575 (1963)
4. H.-J. Buser, G. Ron, A. Ludi und P. Engel, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 2473 (1974)
5. M.Ruegg, A. Ludi und R. Rieder, Inorg. Chem. 10, 1773 (1971)
6. M. Kämper, unveröff.
7. M. Wagner, Diplomarbeit, München (1977)
8. J. Weiss, Z. Naturforsch. 29 b, 119 (1974)
9. W.E. Bailey, R.J. Williams und W.O. Milligan, Acta Cryst. B 29, 1365 (1973)
10. J.F. Keggin und F.D. Miles, Nature 137, 577 (1973)
11. B.I. Swanson und R.R. Ryan, Inorg. Chem. 12, 283 (1973)
12. S.R. Fletcher und T.C. Gibb, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 309 (1977)
13. A. Ludi und H.-U. Güdel, Structure and Bonding 14,1 (1973)
14. A. Ludi, H.-U. Güdel und M. Ruegg, Inorg. Chem. 9,2224 (1970)
15. G.W. Beall, W.O. Milligan, J. Korp und I. Bernal, Inorg. Chem. 16, 2715 (1977)
16. H.J. Buser, D.Schwarzenbach, W. Petter und A. Ludi, Inorg. Chem. 16, 2704 (1977)
17. H. Iwata und Y. Saito, Acta Cryst. B29, 822 (1973)

18. H. Siebert und M. Weise, Z. Naturforsch. 30b, 33 (1975)

19. L.A. Gentil, E.J. Baran und P.J. Aymonino, Z. Naturforsch. 23b, 1264 (1968)

20. F.A. Cotton und G. Wilkinson, Anorganische Chemie, Verlag Chemie, Weinheim (1974)

21. W.J. Dulmage und W.N. Lipscomb, Acta Cryst. 4,330 (1951)

22. H.M. Powell, J. Chem. Soc., 61 (1948)

23. H.M. Powell, Nonstoichiometric Compounds, Academic Press, New York, 1964, S. 438

24. M. Kämper, M. Wagner und A. Weiß, Angew. Chem. 91, 517 (1979)

25. Organikum, Organisch-chem. Grundpraktikum, 236

26. L. Pauling, Die Natur der chemischen Bindung, Verlag Chemie, Weinheim (1962)

27. Tabellen der interatomaren Abstände

28. International Tables for X-Ray Crystallography, The Kynoch Press, Birmingham, Vol.I (1969), Vol.II (1967), Vol.III (1968)

29. Westphal, Physik , Springer-Verlag, Berlin (1970)

30. A. Weiss, H. Witte, Magnetochemie, Verlag Chemie, Weinheim (1973)

31. Landoldt-Börnstein, Band II/10, Springer-Verlag, Berlin (1967)

32. J. Abart, Diplomarbeit, München (1976)

33. B.N. Figgis und J. Lewis, Magnetochemistry, in: Technique of Inorganic Chemistry, H.B. Jonassen und A. Weissberger, Editors, Vol. IV, Interscience Publ., New York (1965)

34. B.N. Figgis, Introduction to Ligand Fields, Interscience Publ., New York (1966)

35. J.H. Van Vleck, The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities, Oxford Univ. Press (1932)

36. A. Burris und C.D. Hause, J. Chem. Phys. 11, 442 (1943)

37. H. Kammerlingh-Onnes und A. Perrier, Comm. Leiden, 116,1 (1910); 139 d, 37 (1914)

38. E. Bauer und A. Piccard, J. Phys. Radium [6] 1, 112 (1920)

39. R. Stössel, Ann. Phys. (Leipzig) 10, 427 (1931)
F. Bitter, Proc. Nat. Acad. Washington 15, 638 (1929)
J. Aharoni und P. Scherrer, Z. Phys. 58, 749 (1929)
W.J. de Haas, E.C. Wiersma und W.H. Capel, Proc. Acad. Amsterdam 33, 1119 (1930)

40. G.M. Barrow, Physikalische Chemie, Bohmann-Verlag, Heidelberg-Wien (1972)

41. Ghosh, Trambarulo und Gordy, Phys. Rev. 87, 172 (1952)

42. R.G. Pearson, Hard and Soft Acids and Bases, Benchmark Papers in Inorganic Chemistry, Dowden, Hutchinson & Ross, Inc. Stroudsburg, Pennsylvania (1973)

43. A. Haim und W.K. Wilmarth, J. Amer. Chem. Soc. 83, 509 (1961)

44. Brauer, Handbuch der präp. anorg. Chem., III, 1683

45. G.W. Watt, E.P. Helvenston und L.E. Sharif, J. Inorg. Nucl. Chem. 24, 1067 (1962)

LEBENSLAUF

11.10.1951	geboren in Heidenheim/Brenz als Tochter des Physikers Dr. Paul Wagner und seiner Frau Gilda, geb. Schröder
1958 - 1962	Besuch der Volksschule an der Rotbuchenstraße in München
1962 - 1971	Besuch des städt. Theodolindengymnasiums (neusprachlich) in München
Juni 1971	Abitur
WS 1971/1972	Beginn des Chemiestudiums an der Ludwig-Maximilians-Universität in München
Juli 1974	Diplom-Vorprüfung
Oktober 1976	Diplom-Hauptprüfung
Dezember 1976 - September 1977	Diplomarbeit unter Anleitung von Dr. M. Kämper am Institut für Anorganische Chemie der Universität München
Oktober 1977	Beginn der Dissertation unter der Anleitung von Dr. M. Kämper am Institut für Anorganische Chemie der Universität München
Oktober 1977 - Juli 1981	wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Anorganische Chemie
Juni 1979	Eheschließung mit dem Rechtsanwalt Wolfgang Benter
April 1981	Geburt des Sohnes Friedrich